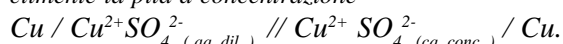


UN APPROFONDIMENTO SULL'ATTIVITÀ

ROBERTO SOLDÀ^(*)
LIVIA MERCATO^(*)

Riassunto

Con strumenti e sostanze facilmente reperibili anche in scuole non particolarmente attrezzate si può allestire facilmente la pila a concentrazione



Utilizzando tale pila si possono determinare le attività ioniche medie ed i coefficienti medi di attività ionica di alcune soluzioni diluite di CuSO_4 e di $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4$. Ciò permette di approfondire alcuni concetti fondamentali relativi all'attività ed al coefficiente di attività.

Inoltre si può verificare che, per soluzioni diluite di CuSO_4 in cui non si formano complessi con leganti diversi da H_2O , la legge limite di Debye - Hückel è valida per concentrazioni $\leq 10^{-2} \text{ m}$.

INTRODUZIONE

Alcuni anni fa, in un articolo nel Journal of Chemical Education, si era avanzata la proposta di formulare la costante di equilibrio in termini di attività e di approssimarla poi per mezzo di grandezze pratiche come le pressioni parziali, le frazioni molari e le concentrazioni molari [1].

Giustamente in questa rivista [2] si era sottolineato che il concetto di attività, similmente ad altri concetti teorici, così come proposto da R. J. Tykodi, era inaccettabile a livello elementare di un corso di chimica di base per ragazzi fra i 14 e i 17 anni almeno per due motivi fondamentali:

- mancava il "carattere operativo proprio di ogni autentica definizione scientifica"

- era "un concetto astratto avulso dal contesto teorico in cui esso è nato".

Comunque si osservava che il proposito di Tykodi era in sé lodevole perché è sempre preferibile formulare fin dal principio una legge scientifica nei suoi termini più generali, a condizione che ciò sia fattibile nel rispetto della chiarezza didattica e dell'onestà scientifica.

Per esempio questo è il caso della legge di Nernst che, nelle scuole ad indirizzo chimico, può venire introdotta formulandola in termini di attività e coefficiente di attività pur con un modesto contesto di concetti chimico-fisici, come è stato proposto in questa rivista diversi anni fa [3] mediante un adeguato itinerario didattico.

Anzi ciò consente di definire rigorosamente il potenziale standard di riduzione come una misura quantitativa della tendenza relativa di ogni semireazione ad avvenire nel senso della riduzione, quando tutte le specie implicate sono presenti in attività unitarie e a 25 °C.

In questo articolo si propone, in collegamento con l'itinerario citato, un esperimento semplice e realizzabile con materiale facilmente reperibile anche in scuole non particolarmente attrezzate.

Lo scopo è di consentire agli allievi delle scuole ad indirizzo chimico, che hanno appreso la differenza fra concentrazione ed attività seguendo uno schema didattico del tipo sopra accennato [3], di approfondire ulteriormente i concetti di attività e coefficiente di attività, inquadrandoli però nei paradigmi della termodinamica.

OBIETTIVI E CENNI TEORICI

Per conseguire gli obiettivi prefissati, è necessario accertarsi che gli allievi siano in possesso dei concetti matematici di media geometrica, logaritmo ed antilogaritmo e di quelli basilari relativi all'elettrochimica.

In particolare poi devono essere stati svolti gli argomenti concernenti gli elettrodi di prima specie, le pile a concentrazione, la forza ionica e la teoria di Debye-Hückel.

Infine è opportuno ribadire che:

- nel caso di elettrodi di prima specie, il potenziale dell'elettrodo dipende dal lavoro che una particella carica fornisce o richiede per attraversare l'interfaccia elettrodo/soluzione ed esprime quindi la tendenza degli ioni a trasferirsi dall'elettrodo alla soluzione o viceversa

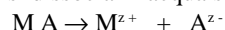
- l'attività, a differenza della concentrazione, non è una grandezza misurabile in valore assoluto e si possono conoscere soltanto le variazioni di attività

- l'attività è adimensionale e dipende dalla scelta arbitraria dello stato standard nel quale essa ha per definizione valore unitario

- nel caso particolare delle soluzioni, lo stato standard è una soluzione uno molale del soluto in esame con comportamento ideale, cioè una soluzione ipotetica, in quanto il soluto in concentrazione 1 molale dovrebbe esistere ad una molalità unitaria 1 m, pur conservando il comportamento ideale di una soluzione estremamente diluita

- nel caso di soluzioni elettrolitiche diluite, il coefficiente di attività di uno ione dipende solo dalla forza ionica e dal numero di carica dello ione indipendentemente dalla sua particolare natura.

Quindi, limitandosi per semplicità a considerare un elettrolita binario forte MA (come il CuSO_4 usato in questo esperimento) che si dissocia in acqua secondo la reazione:



dando una mole di cationi ed una mole di anioni per ogni mole di MA e per il quale $|z^+| = |z^-|$, è necessario ricordare che:

f_+ = coefficiente di attività dei cationi M^{z+}

f_- = coefficiente di attività degli anioni A^{z-}

$f_{\pm} = (f_+ \times f_-)^{1/2}$ = coefficiente medio di attività ionica

m_+ = concentrazione molale dei cationi M^{z+}

m_- = concentrazione molale degli anioni A^{z-}

$m_+ = m_- = m$

(*) IPSIA "G.Ceconi" - Sezione Operatori Chimico - Biologici, Via Manzoni, 6 - Udine

a_{\pm} = attività dei cationi M^{z+}

a_{\pm} = attività degli anioni A^{z-}

$$\text{attività ionica media} = a_{\pm} = (a_{+} \times a_{-})^{1/2} = (f_{+} \times f_{-})^{1/2} \times (m/m^{\circ}) = f_{\pm} \times (m/m^{\circ})$$

dove m° è la molalità dello stato standard relativo alla specie indicata = 1 mole / Kg

Perciò, nel caso specifico di soluzioni di CuSO_4 , si ha:

$$a_{\pm \text{CuSO}_4} = f_{\pm \text{CuSO}_4} \times (m/m^{\circ})_{\text{CuSO}_4} = f_{\pm \text{CuSO}_4} \times m_{\text{CuSO}_4}$$

Si pone poi in evidenza che la misura della FEM di una *pila a concentrazione* permette di confrontare l'attività ionica media dello elettrolita in due soluzioni diverse e di misurarne esattamente il rapporto e inoltre, se si fissa o si conosce il valore dell'attività ionica media di una soluzione, è possibile attribuire un valore all'attività ionica media dell'altra.

Per dimostrare ciò, si può assumere che :

-per gli *elettrodi metallici di prima specie* è valida, come è noto [4 - 6], la legge di Nernst :

$$E = E^{\circ} + (RT/nF) \ln a_{\pm} = E^{\circ} + (RT/nF) \ln (f_{\pm} \times m_{\pm}) \quad (1)$$

dove:

a_{\pm} indica l'attività del catione metallico M^{+}

f_{\pm} indica il coefficiente di attività del catione metallico

m_{\pm} indica la concentrazione molale del catione metallico

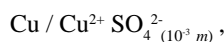
cioè per la semipila $\text{Cu} / \text{Cu}^{2+} \text{SO}_4^{2-} (\text{aq.})$:

$$E = E^{\circ} + (RT/nF) \ln a_{\text{Cu}^{2+}} = E^{\circ} + (RT/nF) \ln (f_{\text{Cu}^{2+}} \times m_{\text{Cu}^{2+}}) \quad (2)$$

- per la pila a concentrazione :

$$\text{Cu} / \text{Cu}^{2+} \text{SO}_4^{2-} (\text{aq. dil.}) // \text{Cu}^{2+} \text{SO}_4^{2-} (\text{aq. conc.}) / \text{Cu} \quad (3)$$

in cui viene impiegata come riferimento la semipila :



è valida la legge di Nernst :

$$\text{FEM} = (RT/2F) \ln [a_{\text{Cu}^{2+}} (\text{aq. conc.}) / a_{\text{Cu}^{2+}} (\text{aq. dil.})] \quad (4)$$

se si ammette che l'impiego del ponte salino consente di minimizzare il potenziale di contatto rendendolo ininfluenza sulla FEM.

Ricordando poi che, in accordo con la teoria di Debye - Hückel per soluzioni *diluite* di elettroliti, è valido assumere che *il coefficiente di attività di uno ione non dipende dalla sua natura ma solo dal suo numero di carica e dalla forza ionica* e ciò comporta che per un elettrolita binario MA con

$$|z^{+}| = |z^{-}| \quad \text{si ha:}$$

$$f_{+} = f_{-} \quad (5)$$

e quindi

$$58 \quad f_{\pm} = (f_{+} \times f_{-})^{1/2} = (f_{+}^2)^{1/2} = f_{+} = f_{-} \quad (6)$$

Ossia per soluzioni *molto diluite* di CuSO_4 :

$$f_{\pm \text{CuSO}_4} = f_{\text{Cu}^{2+}} \quad (7)$$

Inoltre, essendo anche:

$$m_{\text{Cu}^{2+}} = m_{\text{CuSO}_4} \quad (8),$$

per soluzioni *molto diluite* di CuSO_4 si può scrivere :

$$a_{\text{Cu}^{2+}} = f_{+ \text{Cu}^{2+}} \times m_{\text{Cu}^{2+}} = f_{\pm \text{CuSO}_4} \times m_{\text{CuSO}_4} = a_{\pm \text{CuSO}_4} \quad (9)$$

e la (9) permette, nel caso di soluzioni *molto diluite* di CuSO_4 , di formulare sia la (2) che la (4) in termini di *attività ionica media*.

Infine si ricorda che, per soluzioni *diluite* di elettroliti forti completamente dissociati in ioni vale la legge *limite* di Debye e Hückel, cioè:

$$\log f_{\pm} = -A \cdot z^{+} \cdot z^{-} \cdot \sqrt{I} \quad (10)$$

dove:

A = costante che dipende dal solvente e dalla temperatura = 0,509 per H_2O a 25°C

I = forza ionica della soluzione

$$= 1/2 \sum_i (m_i / m_i^{\circ}) \cdot z_i^2 \quad (11)$$

Perciò per la soluzione di CuSO_4 $10^{-3} m$, per cui:

$$I = 1/2 (10^{-3} \times 2^2 + 10^{-3} \times (-2)^2) = 4 \times 10^{-3}$$

a 18°C (temperatura dell'esperimento) si ottiene:

$$\log f_{\pm} = -0,50 \times 2 \times 2 \times \sqrt{(4 \times 10^{-3})} = -0,126$$

da cui : $f_{\pm} = 0,748$.

Perciò l'attività ionica media della soluzione della semipila di riferimento è data da:

$$a_{\pm} = f_{\pm} \cdot m_{\text{CuSO}_4} = 0,748 \cdot 10^{-3} \quad (12)$$

In definitiva la (4) diventa :

$$\text{FEM} = (RT/2F) \ln [a_{\pm \text{CuSO}_4} (\text{aq. conc.}) / 7,48 \times 10^{-4}] \quad (13)$$

L'esperimento, che è suddiviso in due parti, consiste proprio nell'utilizzare la (13) per calcolare le attività ioniche medie ed i coefficienti medi di attività ionica relativi ad alcune soluzioni diluite di CuSO_4 , dopo avere misurato le FEM di diverse pile a concentrazione del tipo (3) allestite con tali soluzioni.

A tale scopo si fanno assemblare le pile schematizzate nella tabella n.1 sotto riportata.

Dopo la misura della FEM, si effettuano in aula i calcoli dell'attività ionica media e del coefficiente medio di attività ionica relativi alle soluzioni esaminate, sottolineando in particolare che per la soluzione riguardante il complesso cupro-ammoniacale l'attività ionica media risulta molto bassa, il che può accadere perché, come in questo caso, pur essendo elevata la concentrazione, è estremamente basso il coefficiente di attività ionico medio[7].

Mediante alcuni esempi opportuni, si può quindi porre in risalto che i coefficienti medi di attività ionica, oltre ad assumere valori estremamente bassi, possono essere anche maggiori di uno.

E in tale contesto si può dire che l'attività ionica media di un soluto dipende, oltre che dalla concentrazione e dalla forza ionica, anche dalla presenza di specie complessanti e dal solvente evitando malintesi e luoghi comuni che spesso, come è stato posto in evidenza in questa rivista [8], sorgono e sono abbastanza diffusi a proposito del concetto di "ione libero" e della "risposta di un elettrodo".

STRUMENTI E SOSTANZE

Termometri

voltmetri digitali (Tester digitali) con alta impedenza d'ingresso

beaker da 100 mL e matracci tarati di diversa capacità

carta da filtro

carta vetrata, fili elettrici, ecc.

$\text{CuSO}_4 \times 5 \text{H}_2\text{O}$

soluzione di NH_3 1 M (1,7%)

soluzione satura di KNO_3

lamine di rame

HNO_3 diluito per pulizia delle lamine di Cu

PROCEDIMENTO

Pulire le lamine di Cu con carta vetrata o tela-smeriglio fine e quindi immergerle per qualche istante in HNO_3 diluito ed infine risciacquare con acqua distillata ed asciugare.

Dopo avere preparato le varie soluzioni necessarie indicate nella tabella n.1 riportata sotto, allestire le pile A), B), C) e D), versando ciascuna soluzione in un beaker (circa due terzi della capacità) ed immergendo una lamina in ciascuna soluzione. Ritagliare una striscia di carta da filtro larga 1-2 cm e lunga 10-15 cm, piegarla in due e bagnarla nella soluzione satura di KNO_3 . Quindi collegare le due soluzioni immergendovi le estremità di tale striscia.

Misurare la FEM della pila con il voltmetro digitale (tester), effettuando una lettura ogni 2 minuti fino a stabilizzazione della FEM (variazione inferiore a 2 mV al minuto) e riportare i valori ottenuti nella tabella.

Per la seconda parte dell'esperimento, ad un litro di soluzio-

ne acquosa di NH_3 1 M si aggiungono 0,001 moli di $\text{CuSO}_4 \times 5 \text{H}_2\text{O}$ formando così una soluzione di complesso $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ approssimativamente in concentrazione 10^{-3} m .

Si invitano quindi i gruppi di studenti ad allestire la pila (E), misurare la relativa FEM ed utilizzarne il valore per i calcoli successivi di tabella n.1

A titolo di esempio, nella tabella n.1 sono riassunti i risultati ottenuti nell'esperimento a 18°C .

CONSIDERAZIONI CONCLUSIVE

Se si ritiene opportuno, i risultati ottenuti si possono utilizzare eventualmente anche per disegnare il grafico di $\log f_{\pm}$ sperimentale contro \sqrt{I} .

Comunque il fatto che i valori sperimentali di f_{\pm} delle prime tre soluzioni si discostino poco da quelli calcolati con la (10) e la (11) confermano la validità della teoria di Debye-Hückel fino a concentrazione 10^{-2} m nel caso di CuSO_4 .

La legge *limite* di Debye-Hückel invece non è valida per la soluzione di CuSO_4 $2 \times 10^{-2} \text{ m}$ e tanto meno per la soluzione in cui si ha la formazione del complesso $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$.

RINGRAZIAMENTI

Si ringraziano per la collaborazione i periti tecnici: sig. Bartolomeo Di Lorenzo e sig. Raffaele Adornato.

Si ringrazia inoltre il prof. Pietro Lanza per alcune utili osservazioni e l'interesse dimostrato per questo lavoro.

Infine un ringraziamento è dovuto anche ai Revisori ed al prof. Paolo Mirone per alcuni suggerimenti e consigli.

BIBLIOGRAFIA

- [1] R.J.Tykodi, *Journal of Chemical Education*, 1986, vol.63, n.7, pp.582-585.
- [2] P. Mirone, *La Chimica nella Scuola*, 1987, n. 2, p. 3.
- [3] P. Lanza, M.G.Mandò, *La Chimica nella Scuola*, 1989, n. 3, pp.16-18.
- [4] P.W. Atkins, *Chimica fisica*, Zanichelli, Bologna, 1989, pp.262-263.
- [5] L. Antropov, *Theoretical Electrochemistry*, Mir Publishers, Mosca, 1972, pp.230-231.
- [6] P. Lanza, *La Chimica nella Scuola*, 1999, n. 1, p.4.
- [7] P. Lanza, *La Chimica nella Scuola*, 2000, n. 1, p. 6.
- [8] P. Lanza, *La Chimica nella Scuola*, 1999, n. 1, pp.3-7.

Tabella 1

Pila	FEM (18°C) (V)	a_{\pm} calcolato con la (13)	f_{\pm} calcolato con la (9)	f_{\pm} calcolato con le (10) e (11)
A) $\text{Cu}/\text{CuSO}_4 10^{-3} \text{ m} // \text{CuSO}_4 2 \times 10^{-3} \text{ m}/\text{Cu}$	$7,08 \times 10^{-3}$	$13,2 \times 10^{-4}$	0,660	0,662
B) $\text{Cu}/\text{CuSO}_4 10^{-3} \text{ m} // \text{CuSO}_4 5 \times 10^{-3} \text{ m}/\text{Cu}$	$15,9 \times 10^{-3}$	$26,5 \times 10^{-4}$	0,530	0,522
C) $\text{Cu}/\text{CuSO}_4 10^{-3} \text{ m} // \text{CuSO}_4 10^{-2} \text{ m}/\text{Cu}$	$21,3 \times 10^{-3}$	$40,8 \times 10^{-4}$	0,408	0,398
D) $\text{Cu}/\text{CuSO}_4 10^{-3} \text{ m} // \text{CuSO}_4 2 \times 10^{-2} \text{ m}/\text{Cu}$	$26,5 \times 10^{-3}$	$61,8 \times 10^{-4}$	0,309	0,272
E) $\text{Cu}/\text{CuSO}_4 10^{-3} \text{ m} // \text{CuSO}_4 10^{-3} \text{ m}; \text{NH}_3 1 \text{ m}/\text{Cu}$	- 0,428	$1,18 \times 10^{-18}$	$1,18 \times 10^{-15}$	0,660*

* Questo valore è stato calcolato tenendo in considerazione che alla forza ionica contribuiscono ovviamente anche gli ioni NH_4^+ e OH^- in equilibrio con NH_3 in eccesso