

## ATTIVITA', COEFFICIENTE DI ATTIVITA'... MALINTESI E LUOGHI COMUNI

### RIASSUNTO

Vengono presi in esame i concetti di attività e di coefficiente di attività, mettendo in evidenza comuni interpretazioni errate. Sulla base di esempi pratici, spesso ricorrenti nella didattica della chimica analitica, sia in sede di esercitazioni teoriche che pratiche, si cerca di rendere più concreti concetti troppo spesso destinati a restare vaghi e nebulosi.

### SUMMARY

The meaning of activity and activity coefficient is considered and discussed. Some common misinterpretations are pointed out. By means of simple examples, frequently recurrent both in practical and theoretical exercises, an attempt has been made in order to make more actual concepts which too often are destined to remain uncertain and hazy.

Il concetto di attività risale ai primi studi sulle soluzioni quando si scoprì che le cosiddette leggi colligative, per esempio quelle che definiscono la dipendenza dell'abbassamento del punto di congelamento, l'innalzamento del punto di ebollizione, la pressione osmotica in funzione della concentrazione analitica del soluto, non sono esattamente rispettate, a meno che non si operi a concentrazioni molto basse o addirittura a diluizione infinita. Queste anomalie, spesso modeste in soluzioni di non elettroliti, possono diventare molto rilevanti nelle soluzioni ioniche dove intervengono interazioni ione-ione di natura elettrostatica.

La teoria di Debye e Hückel [1] consente di valutare l'entità delle deviazioni dal comportamento ideale mediante il calcolo del coefficiente di attività.

Questa teoria ha rappresentato un grande successo della chimica teori-

PIETRO LANZA (\*)

ca, ma è applicabile solo al calcolo delle interazioni elettrostatiche in soluzioni molto diluite. Nelle usuali condizioni di lavoro, i coefficienti di attività non si possono calcolare sia perchè si tratta generalmente di soluzioni relativamente concentrate, sia perchè, accanto alla forza ionica  $I$ , altri fattori possono interferire e modificare l'attività di un soluto.

L'attività di una specie in soluzione è, infatti, funzione di molti parametri. In particolare essa dipende:

- dalla sua concentrazione ( $a_i = C_i \gamma_i$ )
- dalla forza ionica della soluzione ( $I$ )
- dalla presenza di specie complessanti
- dal solvente

Un concetto riduttivo del coefficiente di attività, limitato a considerazioni sulle interazioni elettrostatiche fra ioni, trascurando, per es., l'effetto dei complessanti, può essere l'origine di non poche difficoltà ed equivoci.

Non di rado discutibili affermazioni, riscontrabili anche in testi elementari di chimica generale e di esercitazioni di stechiometria, fanno sorgere negli studenti, e non solo negli studenti, dubbi e difficoltà apparentemente insuperabili.

Lo stesso concetto di attività, assai spesso frainteso e non di rado confuso col concetto di concentrazione, può essere una causa non indifferente di incredibili malintesi o di conclusioni assurde.

Qualche semplice richiamo può essere sufficiente per chiarire il senso di tali asserzioni.

Vediamo un primo esempio:

**I\*. Il solfuro di mercurio, HgS, ha un prodotto di solubilità**

$$K_{ps} = 3,0 \cdot 10^{-52}$$

**Calcolare la solubilità.**

Generalmente lo studente non trova difficoltà e calcola senza indugio

$$S = \sqrt{K_{ps}} = 1,73 \cdot 10^{-26} \text{ M}$$

Tuttavia raramente, una volta risolto il problema, si chiede quale possa essere il significato di questo numero e, per la verità, nemmeno il docente generalmente si sofferma a far notare l'assurdità del risultato, così come è espresso, né stimola gli allievi alla ricerca di qualche interpretazione.

In realtà una 'concentrazione' del genere starebbe ad indicare la presenza di una mole (g 232,65) di HgS in  $5,77 \cdot 10^{25}$  L. (Il volume della Terra è  $1,083 \cdot 10^{24}$  L). Un semplice calcolo, noto il numero di Avogadro, dimostra che sarebbe presente letteralmente solo uno ione  $\text{Hg}^{2+}$  in circa 95 L di soluzione satura !! E' facile immaginare la lunga serie di obiezioni e di dubbi che tale conclusione può generare: **a)** Prelevando 1 L di soluzione satura si avrebbe solo una probabilità su 95 di 'pescare' uno ione  $\text{Hg}^{2+}$ . **b)** I 94 L privi di  $\text{Hg}^{2+}$  sono ancora soluzione satura? Che significa 'soluzione satura'? **c)** Un elettrodo immerso nel litro contenente lo ione  $\text{Hg}^{2+}$  darebbe lo stesso potenziale se immerso negli altri 94 L privi di  $\text{Hg}^{2+}$ ? **d)** Ma se un L di soluzione contenesse non 1 ma anche qualche miliardo di ioni  $\text{Hg}^{2+}$ , come si potrebbe giustificare un potenziale elettrodo stabile e riproducibile? .... ecc. ecc.)

Un secondo esempio:

**II\* Un litro di soluzione contiene 0,001 mole di  $\text{AgNO}_3$  e 1,00 mole di KCN. La costante globale del complesso  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$  è  $K = 6,3 \cdot 10^{20}$ . Calcolare la concentrazione della specie  $\text{Ag}^+$  all'equilibrio.**

Dall'espressione della costante

$$K = [\text{Ag}(\text{CN})_2^-] / [\text{Ag}^+][\text{CN}^-]^2$$

si calcola senza difficoltà

$$[\text{Ag}^+] = 1,58 \cdot 10^{-24} \text{ M}$$

(\*) Facoltà di Chimica Industriale  
Università di Bologna

La difficoltà, come nell'esempio I°, sorge quando si vuol dare un significato a questo numero: ricompaiono tutte le obiezioni e i dubbi. Come può un elettrodo di argento assumere un potenziale definito e riproducibile in una soluzione dove lo ione Ag<sup>+</sup> è praticamente assente ?

### COSA 'SENTE' EFFETTIVAMENTE L'ELETTRODO?

Per cercare di formulare qualche risposta a questo quesito e affrontare i dubbi e le perplessità sollevati in precedenza è necessario non trascurare qualche osservazione e introdurre qualche altra considerazione atta a mettere in evidenza errori e false interpretazioni assai diffuse.

### ATTIVITA' e CONCENTRAZIONE

I due concetti sono spesso intesi come approssimativamente intercambiabili; l'attività è considerata una concentrazione in qualche modo empiricamente corretta mediante appositi coefficienti di attività in modo da rispondere meglio ai risultati delle misure. Questa opinione è generalmente incoraggiata dalla frequente affermazione "... se la soluzione è abbastanza diluita, l'attività è uguale alla concentrazione ...".

Si tratta di un luogo comune, generalmente male inteso, che, erroneamente, viene preso alla lettera. In realtà l'attività non è mai uguale alla concentrazione.

Attività e concentrazione sono cose diverse come sono cose diverse il numero di molecole gassose contenute in un recipiente e la pressione da esse esercitata. Se il gas è ideale, la pressione è proporzionale al numero di molecole per unità di volume (concentrazione), e pressione e concentrazione possono anche essere espresse dallo stesso numero mediante la scelta opportuna di una scala di misura e di un punto di riferimento (stato di riferimento), ma le due grandezze sono, e restano, di natura diversa.

La **concentrazione** viene espressa in mole per litro, in percento o in altri modi. Di uso corrente nella vita pratica, non presenta difficoltà concettuali. E' una grandezza dimensionale.

L'**attività** è adimensionale. E' sempre un rapporto. E' un parametro rapportato ad uno *stato standard* nel quale, convenzionalmente, ad una certa specie si attribuisce una attività unitaria. Nel caso particolare delle soluzioni, spesso si attribuisce il valore  $a_i = 1$  ad

un soluto in una soluzione *ideale* 1 molare (soluzione ipotetica) assunta convenzionalmente come *stato standard*. Fintantoché un sistema conserva un comportamento ideale, l'attività del soluto è proporzionale alla sua concentrazione. Nella soluzione 1 M,  $a_i = 1$  per convenzione; ad altre concentrazioni, per es. 0,01 M, 0,005 M ecc., se ideali, il soluto avrà attività 0,01, 0,005 ecc.. Pertanto "attività" e "concentrazione" sono espresse dallo stesso numero.

In soluzioni non ideali, attività e concentrazione possono essere espresse da numeri notevolmente diversi per es. una soluzione 5,0 m (molale) di HCl ha una attività  $a_{\pm} = 11,90$  [2], cioè si comporta, per es. nelle sue proprietà colligative, nelle risposte potenziometriche ecc., come se fosse 11,90 m, cioè 11,90 volte più concentrata della soluzione standard ideale (1 m).

Una soluzione di HCl di *concentrazione* 5,0 m ha quindi una *attività* 11,90 e un *coefficiente di attività*  $\gamma_{\pm} = 11,90/5,0 = 2,38$ .

### PRODOTTO DI SOLUBILITA'

Già il nome "prodotto di solubilità" è una scelta infelice e si presta ad equivoci. Gran parte dei valori di  $K_{ps}$  raccolti nelle tabelle sono ottenuti da misure potenziometriche; pochi di essi provengono da misure dirette di solubilità ed è facile constatare che le due tecniche danno risultati sensibilmente diversi.

Per es. per il sale CaSO<sub>4</sub>, viene riportato un prodotto di solubilità  $K_{ps} = 2,4 \cdot 10^{-5}$ . Da tale valore si calcola una solubilità  $S = \sqrt{K_{ps}} = 4,90 \cdot 10^{-3}$  M. Da misure dirette risulta invece che la solubilità è di 2,080 g di CaSO<sub>4</sub> per litro a 25 °C, pari a  $1,528 \cdot 10^{-2}$  mole per litro.

Si calcolerebbe pertanto

$$K_{ps} = S^2 = 2,33 \cdot 10^{-4} \text{ M.}$$

La differenza è notevole !

I prodotti di solubilità, che andrebbero meglio definiti come prodotti di attività ioniche in soluzioni sature, non si possono mettere direttamente in relazione con la solubilità [3]. Ciò comporta, fra l'altro, che se i  $K_{ps}$  sono espressi in termini di attività, è del tutto scorretto esprimere in termini di concentrazione e di molarità i valori di S da essi ricavabili. Quindi, ritornando al primo esempio, scrivere  $[Hg^{2+}] = 1,73 \cdot 10^{-26}$  M anziché  $a_{Hg^{2+}} = 1,73 \cdot 10^{-26}$  è un grave errore di concetto non privo di conseguenze pratiche. La solubilità

così calcolata, infatti, non ha niente a che vedere con la concentrazione effettiva del mercurio presente nella soluzione satura di HgS [4].

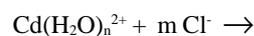
### IONI COMPLESSATI E COEFFICIENTI DI ATTIVITA'

Va considerato attentamente l'effetto di specie complessanti sull'attività, e quindi sul coefficiente di attività, dell'analita.

Può essere istruttivo il seguente esempio pratico:

Si abbia una soluzione molto diluita di CdCl<sub>2</sub> a comportamento ideale, con coefficiente di attività di  $Cd(H_2O)_n^{2+}$   $\gamma_{\pm} = 1$  e concentrazione  $C_i$ .

Se si aggiungono alla soluzione quantità crescenti di KCl, l'aumento della forza ionica  $I$  provoca una graduale variazione di  $\gamma$  per effetto delle interazioni elettrostatiche. Se si continua l'aggiunta di KCl, non solo attorno ad ogni ione Cd<sup>2+</sup> si forma una nube ionica sempre più compatta, ma cominciano ad aver luogo vere e proprie reazioni chimiche, quali la sostituzione di molecole d'acqua della sfera di solvatazione con ioni Cl<sup>-</sup> e progressiva formazione di clorocomplessi



In questa situazione è difficile, e sostanzialmente arbitrario, decidere quando la semplice interazione elettrostatica diventa complessamento. L'attività ionica non si modifica, quindi, solo per effetto della variazione di  $I$ , ma può alterarsi, e in modo anche più rilevante, per interazioni che producono autentici legami chimici.

La misura potenziometrica non è in grado di distinguere l'azione elettrostatica da altre possibili cause di alterazione dell'attività; può solo mettere in evidenza che l'attività si è modificata.

Nota la concentrazione  $C_i$ , la misura del potenziale  $E$  permette di risalire alla attività  $a_i$  e al coefficiente di attività  $\gamma_i$  come risultante di tutte le possibili interazioni agenti sulla specie  $i$ .

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln a_i = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln C_i \gamma_i \quad (2)$$

## L'AMBIGUO CONCETTO DI 'IONE LIBERO'

Nello studio degli equilibri di formazione di complessi, ci si imbatte spesso nell'espressione piuttosto ambigua di 'ione libero'. Anche se correntemente usata nel gergo degli 'addetti ai lavori', tale espressione richiama un concetto molto rischioso; può dare origine ad una serie assai nutrita di equivoci e di malintesi e portare a conclusioni veramente paradossali.

Il concetto viene generalmente introdotto trattando la formazione di complessi: se ad una soluzione di un catione M si aggiunge un complessante L, si instaura un equilibrio



per cui una frazione di M resta complessata e una frazione, magari estremamente piccola, resta 'libera'.

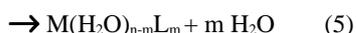
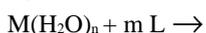
Se per 'ioni liberi' in soluzione si intende parlare di atomi con cariche positive o negative dispersi nel solvente, è chiaro che il discorso non può avere riscontro nella realtà. Si ricordi che le entalpie di solvatazione sono generalmente molto elevate e ben confrontabili con le entalpie delle più energetiche reazioni chimiche (per es. per  $K^+$  si trova qualcosa come  $\Delta H = -98,9$  Kcal per mole[6]) perciò uno ione, appena si libera dal reticolo cristallino ed entra in contatto con l'acqua, viene immediatamente solvatato:



forma, cioè, un composto con l'acqua che ha le caratteristiche di un complesso. La (4) può senza dubbio considerarsi una reazione a decorso completo. Quelli che chiamiamo 'ioni liberi' sono in realtà acquocomplessi.

Se si aggiunge alla soluzione acqua un altro legante, in grado di formare complessi più stabili di quelli con l'acqua, si ha la sostituzione parziale o totale delle molecole di acqua coordinate con molecole (o ioni) del nuovo legante.

Trascurando per semplicità di scrittura le cariche ioniche, possiamo scrivere quindi, in modo del tutto generale:



Si sente affermare spesso che il potenziale di un elettrodo M dipende dalla concentrazione del catione  $M^{n+}$  'libero'. Si legge in un testo di chimica analitica moderno e ampiamente diffuso[7]:

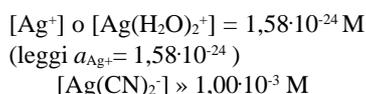
"L' elettrodo risponde all'attività dello ione *non complessato*" (corsivo nell'originale).

Gennaio-Febbraio 1999

Circa l'attività di ipotetici ioni liberi e la presunta inattività degli ioni complessati, malinteso piuttosto diffuso, può essere assai indicativa la seguente esperienza.

Se si misura il potenziale di un elettrodo di argento in soluzioni sempre più diluite di  $AgNO_3$ , si può osservare che l'elettrodo dà una risposta rapida e riproducibile in soluzioni relativamente concentrate, ma quando si arriva a concentrazioni piuttosto basse ( $< 10^{-5} - 10^{-6}$  M) l'elettrodo risponde sempre più lentamente, stenta sempre più a raggiungere il potenziale di equilibrio e, se si continua a diluire, al di sotto di una certa concentrazione, non risponde più per niente. Se però ad una soluzione  $10^{-3} - 10^{-4}$  M di  $AgNO_3$  si aggiunge un eccesso di  $CN^-$ , per cui la concentrazione di  $Ag^+$  'libero' diventa incredibilmente bassa, l'elettrodo risponde perfettamente.

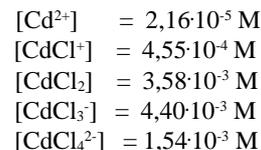
In una soluzione contenente  $10^{-3}$  mole di  $AgNO_3$  e 1 mole di KCN per litro, essendo la costante globale di formazione del complesso argento-cianuro  $b_2 = 6,3 \cdot 10^{20}$ , le 'concentrazioni' (!) all'equilibrio delle specie implicate risultano:



Quindi, in presenza di complessante, restando inalterata la concentrazione totale di argento  $C_{Ag^+}$ , la specie  $[Ag(H_2O)_2^+]$  praticamente scompare, la attività  $a_{Ag^+}$  nella soluzione subisce un crollo per cui la 'tendenza' dello ione

esempio seguente.

Per una soluzione di  $CdCl_2$  0,01 M in HCl 1,00 M, note le costanti di formazione  $\beta_i$ , si calcola la composizione:



In questo esempio sono contemporaneamente presenti in soluzione 4 clorocomplessi e 1 acquocomplesso. Si può pensare che solo l'acquocomplesso (il cosiddetto ione 'libero') sia attivo verso l'elettrodo? Di tutti i possibili complessi esistenti solo gli acquocomplessi avrebbero la capacità di partecipare ai processi elettrodici? E' più agevole ammettere che lo ione  $Cd^{2+}$ , alla concentrazione totale 0,01 M, introdotto in una soluzione di HCl 1,00 M, si ripartisca fra i vari complessi (clorocomplessi e acquocomplesso) assumendo una attività risultante  $a_{Cd}$ , che determina il potenziale dell'elettrodo.

## LEGGE DI NERNST E SIGNIFICATO DI $a_i$

Si può ora cercare di affrontare la domanda "Cosa 'sente' effettivamente l'elettrodo? ".

Può sorgere qualche perplessità quando si voglia interpretare l'origine del potenziale elettrodico in soluzioni contenenti più specie potenzialmente attive; in pratica si tratta di dare un significato preciso al termine  $a_i$  nell'espressione

| Composizione<br>[AgNO <sub>3</sub> ] [CN <sup>-</sup> ] | $C_{Ag^+}$ | $\gamma_{Ag^+}$       | $a_{Ag^+} = C_{Ag^+} \cdot \gamma_{Ag^+}$ | E             |
|---------------------------------------------------------|------------|-----------------------|-------------------------------------------|---------------|
| $10^{-3}$ -                                             | $10^{-3}$  | $\approx 1$           | $\approx 10^{-3}$                         | 0,622 V       |
| $10^{-5}$ -                                             | $10^{-5}$  | 1                     | $10^{-5}$                                 | 0,51 V        |
| $10^{-10}$ -                                            | $10^{-10}$ | 1                     | $10^{-10}$                                | el. non risp. |
| $10^{-3}$ 1                                             | $10^{-3}$  | $1,58 \cdot 10^{-21}$ | $1,58 \cdot 10^{-24}$                     | -0,605 V      |

$Ag^+$  a trasferirsi dal metallo alla soluzione subisce un incremento enorme, evidenziato dall'enorme salto di potenziale.

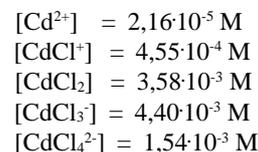
La tabella precedente riassume le situazioni che si verificano nelle soluzioni di  $AgNO_3$  testé considerate.

E' evidente quanto sia deviante l'idea che l'elettrodo 'senta' cioè risponda all'attività di ioni liberi inesistenti.

Per quanto riguarda il dibattuto falso problema se siano attivi gli ioni 'liberi' o quelli complessati può giovare ancora qualche considerazione sull'

$$E_i = E_i^\circ + (RT/nF) \ln a_i \quad (6)$$

Riprendiamo in esame la soluzione di  $CdCl_2$  0,01 M in HCl 1,00 M descritta in precedenza. Come si è visto, per essa si calcola la composizione



In essa sono contemporaneamente presenti 4 cloro complessi e 1 acquocomplesso di cadmio; ci si chiede a cosa possa rispondere un elettrodo di cadmio metallico puro a contatto con tale soluzione.

In realtà si tratta di un falso problema. Nella soluzione il  $\text{Cd}^{2+}$  ha un unico valore dell'attività come in un tampone contenente acidi e basi diverse si ha un unico valore di pH.

Il potenziale dell'elettrodo dipende dal lavoro che una particella carica fornisce o richiede per attraversare l'interfaccia elettrodo/soluzione [5]; esprime quindi la tendenza degli ioni a trasferirsi dall'elettrodo alla soluzione o viceversa. (Nota 1)

Nel caso in esame, in seguito al trasferimento dal metallo alla soluzione, o viceversa, verificandosi reazioni del tipo (4) e (5), lo ione  $\text{Cd}^{2+}$  (nudo) viene incorporato o complessato nei vari composti dando origine alla composizione di equilibrio soprariportata e assumendo un opportuno valore di attività.

Note le costanti e le frazioni di ripartizione, dall'equazione generale

$$\frac{[\text{CdCl}_i]}{[\text{Cd}^{2+}][\text{Cl}^-]^i} = \beta_i \quad (7)$$

si può ricavare la concentrazione  $[\text{Cd}^{2+}] = 2,16 \cdot 10^{-5}$  M, qualsiasi sia il complesso che si voglia considerare, non escluso l'acquocomplesso, anche se presente a concentrazione bassa rispetto agli altri. Poiché ogni complesso contribuisce all'equilibrio finale, si può dire che tutti svolgono il ruolo di specie attiva verso l'elettrodo. In questo senso, ma solo in questo senso, possiamo affermare, convenzionalmente, che verso l'elettrodo è attiva la specie non complessata.

Concludendo, in seguito al trasferimento dal metallo alla soluzione o viceversa, la concentrazione dello ione  $\text{Cd}^{2+}$  si stabilizza al valore di equilibrio  $[\text{Cd}^{2+}] = 2,16 \cdot 10^{-5}$  M. Tuttavia, trattandosi di soluzione non ideale (la sua forza ionica è infatti  $\approx 1.0$ ) questo valore non corrisponde all'attività. Quest'ultima si può calcolare, seppure con larga approssimazione, utilizzando le note equazioni e si ricava  $a_{\text{Cd}^{2+}} \approx 2,16 \cdot 10^{-6}$  ed è questo il valore da attribuire al parametro  $a_i$  nell'equazione di Nernst. Naturalmente  $a_{\text{Cd}^{2+}}$  può essere anche misurata utilizzando un elettrodo di cadmio.

Allora, quand'è che si deve parlare di

concentrazione e quando di attività? Se il sistema è ideale, attività e concentrazione sono esprese dallo stesso numero e pertanto in pratica il problema non si presenta: il valore trovato sarà usato come una grandezza adimensionale se va applicato in termini di attività, per es. se va introdotto nell'equazione di Nernst, o, indifferentemente, può essere usato con le apposite dimensioni (mole/L) se applicato in calcoli riguardanti concentrazioni.

Se il sistema non è ideale, come nell'esempio riportato, e sono state usate nei calcoli costanti  $\beta_i$  (costanti di concentrazione e non termodinamiche) (Nota 2) il termine  $[\text{Cd}^{2+}]$  risulta in mole/L. Per utilizzarlo in equazioni in cui le grandezze sono espresse in termini di attività, tale valore va corretto moltiplicandolo per il coefficiente di attività.

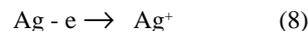
La formazione di complessi sufficientemente stabili può comportare che la concentrazione di una specie chimica si riduca virtualmente a zero. Spesso è proprio questa specie praticamente scomparsa dalla soluzione che viene considerata responsabile del potenziale dell'elettrodo e presa come base per ogni successiva considerazione (per es.  $\text{H}_3\text{O}^+$  per definire il pH anche in soluzioni molto basiche). E' forse opportuno soffermare un altro po' l'attenzione su questo aspetto.

Riconsideriamo la soluzione descritta in precedenza contenente  $10^{-3}$  mole di  $\text{AgNO}_3$  e 1 mole di KCN per litro; la composizione è data quindi in termini di concentrazione molare e la stabilità del complesso è definita da una costante di concentrazione. Dai dati del problema si calcola una composizione  $[\text{Ag}(\text{CN})_2^-] \approx 1,00 \cdot 10^{-3}$  M e

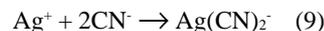
$[\text{Ag}(\text{H}_2\text{O})_2^+] = 1,58 \cdot 10^{-24}$  M, grandezza che non ha senso se letta in termini di concentrazione. Ciò, tuttavia, non dovrebbe comportare difficoltà concettuali: nei sistemi reali, quando le concentrazioni scendono a valori tanto bassi da perdere significato, resta comunque valido il concetto di attività, come non perde significato il concetto di lavoro di espansione di un gas espandentesi contro una pressione estremamente bassa, inferiore ad ogni limite misurabile.

In questo caso l'acquocomplesso  $(\text{Ag}^+[\text{H}_2\text{O}])$  è scomparso e tutto l'argento risulta complessato con  $\text{CN}^-$ . Cosa determina allora il potenziale dell'elettrodo?

E' proprio il valore molto basso dell'attività di  $\text{Ag}^+$  in soluzione ( $1,58 \cdot 10^{-24}$ ) che favorisce il trasferimento dell'argento dall'elettrodo:



Penetrato nella soluzione, lo ione viene immediatamente conglobato nel complesso:



e assume l'attività imposta dall'equilibrio vigente in soluzione. Non è quindi tanto lo ione  $\text{Ag}^+$ , praticamente inesistente, quanto lo ione complessante  $\text{CN}^-$ , abbondante in soluzione, a svolgere un ruolo determinante per la definizione del potenziale.

Sommando la (8) e la (9) si ottiene infatti



Applicando l'equazione di Nernst si ricava il corrispondente potenziale elettrodo in funzione di  $[\text{CN}^-]$

$$E = E^\circ - RT/nF \ln[\text{CN}^-]^2 \quad (11)$$

e si può intravedere un intervento diretto del complessante  $\text{CN}^-$  nel processo primario all'elettrodo.

Analoghe considerazioni si possono fare per i sistemi acido-base (Nota 3). Riprendendo in considerazione la solubilità di  $\text{HgS}$ , è opportuno richiamare le ricerche di Schwarzenbach e Widmer [4] che, mediante misure potenziometriche e radiometriche, riuscirono a determinare l'attività di  $\text{Hg}^{2+}$  e la concentrazione del mercurio disciolto in una sospensione di  $\text{HgS}$  a diversi valori di pH. Risultò evidente che aumentando il pH la concentrazione del mercurio disciolto aumenta, mentre l'attività di  $\text{Hg}^{2+}$  diminuisce di diversi ordini di grandezza.

Una bassa attività di  $\text{Hg}^{2+}$  non è un parametro attendibile per determinare la solubilità di  $\text{HgS}$ . Il composto, infatti, può essere presente in soluzione come molecola indissociata  $\text{HgS}$ , in coppie ioniche, in varie forme di idrossicomplessi o composti vari anche in notevoli quantità. In ogni caso, indipendentemente dal fatto che sia legato a specie condensate in fasi solide o con ioni o molecole in soluzione, lo ione  $\text{Hg}^{2+}$  mostra una così bassa tendenza a reagire con agenti chimici, o a prender parte a processi elettrochimici, che un elettrodo di mercurio, immerso in acqua pura satura di  $\text{HgS}$ , si comporta

come se fosse a contatto con una soluzione di  $\text{Hg}^{2+}$   $10^{-26}$  M. (Nota 4)

#### NOTE

##### Nota 1.

Il lavoro di trasferimento

Elett.  $\leftrightarrow$  Soluz.:  $\text{M} \leftrightarrow \text{M}^+ + e$  corrisponde alla variazione dei potenziali chimici

$$-W = \Delta G = \mu_{\text{M}^+} - \mu_{\text{M}}$$

dove  $\mu_{\text{M}^+}$  è il potenziale chimico dello ione metallico in soluzione e  $\mu_{\text{M}}$  è il potenziale chimico dello ione metallico nel reticolo cristallino (costante a temperatura e pressione costante).

Si può ricavare

$$\Delta G = \mu_{\text{M}^+} - RT \ln a_{\text{M}^+} - \mu_{\text{M}} = (\mu_{\text{M}^+} - \mu_{\text{M}}) - RT \ln a_{\text{M}^+} - \text{EnF}$$

da cui

$$E = -(\mu_{\text{M}^+} - \mu_{\text{M}})/nF - (RT/nF) \ln a_{\text{M}^+} = E^\circ - (RT/nF) \ln a_{\text{M}^+}$$

$E^\circ$  è il potenziale standard assunto dall'elettrodo quando  $a_{\text{M}^+} = 1$  (soluzione standard) e incorpora il potenziale chimico del metallo costituente l'elettrodo. Si può approfondire utilmente l'argomento in Bockris e Reddy (8) Cap.9.

##### Nota 2.

E' forse il caso di ricordare che in chimica si usano spesso costanti di equilibrio miste, espresse cioè contemporaneamente in termini di concentrazioni e di attività. Ciò è particolarmente frequente con costanti acido-base:

$$K_a = \frac{a_{\text{M}^+} [A^-]}{[\text{HA}]}$$

ed è giustificato dal fatto che  $\text{H}^+$  è misurato, dinorma, per via potenziometrica.

##### Nota 3.

Una soluzione contenga alcuni acidi

$\text{HA}_1$ ,  $\text{HA}_2$ ,  $\text{HA}_3$  ecc. ciascuno ad una data concentrazione  $C_{\text{HA}_i}$ . Per aggiunta di opportune quantità di base si porti il pH ad un determinato valore, per es. pH = 9. Nella soluzione si stabilirà immediatamente un equilibrio per cui, per ogni coppia coniugata acido-base, sarà valida la relazione

$$\text{pH} = \text{pK}_i + \log \frac{[A_i^-]}{[\text{HA}_i]}$$

o, nella forma equivalente in termini di attività,

$$a_{\text{M}^+} = K_i [\text{HA}_i] / [A_i^-]$$

Una volta definito il pH della soluzione (pH = 9), il termine  $K_i [\text{HA}_i] / [A_i^-]$  sarà uguale per tutte le coppie coniugate, mentre, per ciascuna, il rapporto  $[\text{HA}_i] / [A_i^-]$  assumerà un determinato valore in funzione della  $K_i$ , indipendentemente dalla concentrazione  $C_{\text{HA}_i}$ . Il potenziale dell'elettrodo, definito dal pH della soluzione, dipende quindi dall'attività  $a_{\text{H}^+} = a_{\text{H}}$ , cioè dall'attività della particella  $\text{H}^+$ , una volta che si sia trasferita dall'elettrodo ad una qualsiasi specie  $A_i^-$ , solvente compreso.  $a_{\text{H}^+}$  va considerata genericamente "attività protonica" della soluzione dove l'elettrodo assumerà il potenziale

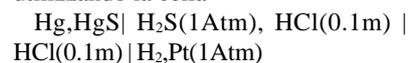
$$E = E^\circ + (RT/nF) \ln a_{\text{H}^+}$$

A questo punto non ha più senso chiedersi come può l'elettrodo "sentire" l'attività di una specie praticamente assente, per es.  $\text{H}_3\text{O}^+$  in ambienti alcalini.

##### Nota 4.

Se si mette a contatto un elettrodo di mercurio con  $\text{H}_2\text{O}$  saturata con una sospensione di  $\text{HgS}$  puro non si osserva un potenziale definito, la concentrazione minima di ioni  $\text{Hg}^{2+}$  e  $\text{S}^{2-}$  non è sufficiente e il sistema si comporta come se il mercurio fosse a contatto con acqua pura.

Il prodotto di solubilità di  $\text{HgS}$  è stato determinato da I.R. Goates e coll. (9) utilizzando la cella



Nota la concentrazione di  $\text{H}_2\text{S}$ , la sua costante di dissociazione e il pH della soluzione nel comparto di sinistra è stata calcolata l'attività di  $\text{S}^{2-}$ . Dalla F.E.M. si è ricavata l'attività di  $\text{Hg}^{2+}$  e quindi il  $K_{\text{ps}}$ .

#### RINGRAZIAMENTI

Sono grato al Prof. Paolo Mirone per l'interessamento manifestato per questo lavoro e per i fruttuosi scambi di vedute che hanno contribuito non poco al miglioramento di questa nota.

#### BIBLIOGRAFIA

- [1] P. Debye, E. Hückel, *Z. Physik.*, **24**, 185 (1923)
- [2] R.A. Robinson, R.H. Stokes, *Electrolyte Solutions*, London, Butterworths, 1955, Pag. 476.
- [3] L. Meites, J.S.F. Podes, H. C. Thomas, *J.Chem.Ed.*, **43**, 667 (1966)
- [4] G. Schwarzenbach, H. Widmer, *Helv.Chim.Acta*, **46**, 2613 (1963)
- [5] R.W. Gurney, *Ions in Solution*, Dover Publications, Inc, New York 1962. Cap. IV. (Pubblicato per la prima volta dalla Cambridge University nel 1936.
- [6] J. O'M. Bockris and A.K.N. Reddy, *Modern Electrochemistry*, Plenum Press, New York, 1972. Vol.I, pag. 68
- [7] D.C. Harris, *Chimica Analitica Quantitativa*, Ed. Zanichelli, 1991, pag.348.)
- [8] J. O'M. Bockris and A.K.N. Reddy, *Modern Electrochemistry*, Plenum Press, New York, 1972. Vol.II° Cap. 8
- [9] I.R. Goates, A.C. Cole, E.L. Gray, *J.Am.Che.Soc.* **73**, 3596 (1951)