

# **Corso di**

# **Chimica analitica dei materiali**

**Prof. Enrico Prenesti**

Dipartimento di Scienze, progetto e politiche del territorio

Viale Pier Andrea Mattioli, 39 - Torino

Email: [enrico.prenesti@unito.it](mailto:enrico.prenesti@unito.it)

# Equilibri di solubilità

- **Equilibri eterogenei solido-liquido (ripasso)**
- **Solubilità e prodotto di solubilità (ripasso)**
- **Fattori che influenzano la solubilità (ripasso)**
- **Analisi gravimetrica: generalità**



# **EQUILIBRI DI SOLUBILITÀ: RIPASSO**

# Equilibri eterogenei solido-liquido

La solubilità in acqua di composti ionici cristallini dipende principalmente da due FATTORI COMPETITIVI, l'energia reticolare ( $E_{\text{ret}}$ ) e l'energia di idratazione ( $E_{\text{idr}}$ ) degli ioni. Dal bilancio di questi due fattori derivano scenari differenti:

Energia	Solubilità in acqua	Esempio
$E_{\text{ret}} \gg E_{\text{idr}}$	Insolubile	$\text{Al}_2\text{O}_3$
$E_{\text{ret}} \ll E_{\text{idr}}$	Solubile	$\text{NaCl}$
$E_{\text{ret}} \approx E_{\text{idr}}$	Poco solubile	$\text{BaSO}_4$

## Osservazioni.

- Gli equilibri eterogenei sono processi lenti a causa dei fenomeni di formazione dei cristalli (nucleazione e crescita).
- La solubilità delle singole modificazioni cristalline (polimorfismo) – es. per  $\text{CaCO}_3$  (carbonato di calcio) la CALCITE e l'ARAGONITE – è diversa.
- Se si precipita un sale poco solubile in presenza di altri elettroliti spesso si ottengono co-precipitati (cristalli misti e altro).

# Elettroliti forti ed elettroliti deboli

Tutte le sostanze che sciogliendosi in acqua producono ioni si denominano Elettroliti e la reazione che porta alla formazione di ioni è anche indicata come DISSOCIAZIONE.

Un esempio classico è la dissoluzione in acqua del cloruro di sodio:



Gli elettroliti sono classificati in **forti** o **deboli** a seconda che la dissociazione sia completa o solo parziale. **In genere, tutti i composti ionici sono degli elettroliti forti.**

**Esempio di elettrolita forte:**  $\text{HCl}_{(aq)} \rightarrow \text{H}^+_{(aq)} + \text{Cl}^-_{(aq)}$

**Esempio di elettrolita debole:**  $\text{CH}_3\text{COOH}_{(aq)} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^-_{(aq)} + \text{H}^+_{(aq)}$

**Esistono, infine, molti composti che sciolti in acqua non generano ioni (es. zuccheri, alcoli): tali composti si denominano non elettroliti.**

# Idrosolubilità e forza degli elettroliti

Il fatto che un composto sia un elettrolita FORTE (cioè si dissocia completamente in acqua) non deve essere confuso con la sua IDROSOLUBILITÀ.

La SOLUBILITÀ di un composto in ACQUA è definita come la massima quantità di composto che si scioglie in una data quantità (volume, massa) di acqua a dare una soluzione stabile.

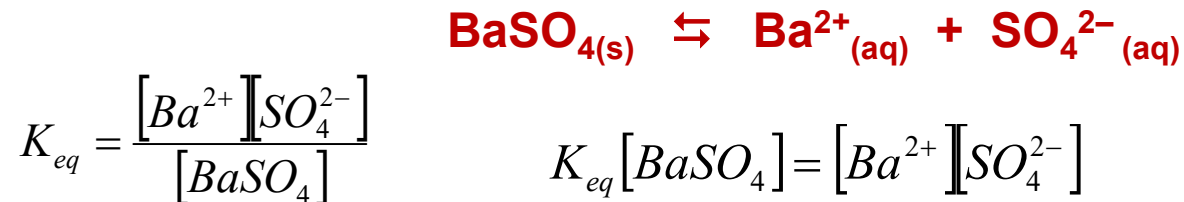
Un composto può essere POCO SOLUBILE, ma dissociarsi completamente. Per esempio: AgCl è un sale (bianco di consistenza caseosa) molto poco idrosolubile, ma il poco composto che si scioglie si dissocia completamente secondo la reazione:



Un composto può, invece, essere MOLTO SOLUBILE, ma dissociarsi solo parzialmente. Per esempio, CH<sub>3</sub>COOH è molto solubile in acqua, ma solo il 5% circa vi si dissocia: CH<sub>3</sub>COOH  $\rightleftharpoons$  CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup><sub>(aq)</sub> + H<sup>+</sup><sub>(aq)</sub>.

# Prodotto di solubilità

L'equazione chimica che descrive la solubilizzazione di un sale, ad esempio di  $\text{BaSO}_{4(s)}$ , può essere scritta nella forma:



L'attività di un solido puro allo stato standard è unitaria, cosicché il prodotto  $K_{eq}[\text{BaSO}_4]$  è costante ed è indicato come  **$K_{ps}$ , prodotto di solubilità**:

$$K_{ps} = K_{eq}[\text{BaSO}_4] = [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}]$$

La **SOLUBILITÀ S** del solfato di bario esprime la concentrazione degli ioni  $\text{Ba}^{2+}$  e  $\text{SO}_4^{2-}$  in soluzione, quindi:

$$[\text{Ba}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] = S$$

L'espressione del  $K_{ps}$  diventa perciò:  **$K_{ps} = S \cdot S = S^2$**

e quella della solubilità:  **$S = \sqrt{K_{ps}}$**

# Prodotto di solubilità

Per i sali  $A_mB_n$  con stechiometria diversa da 1:1, si hanno espressioni più complesse del prodotto di solubilità; ad esempio:



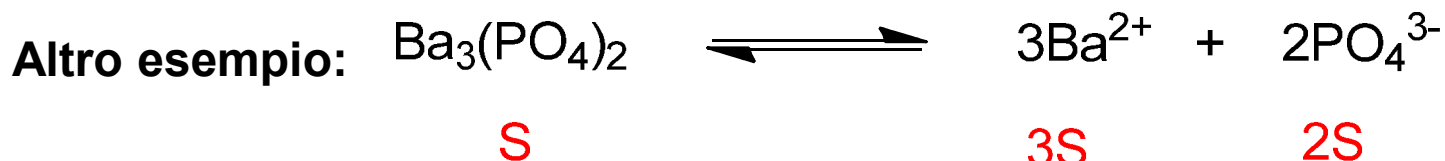
$[S^{2-}] = s$  (con la "s" minuscola per evitare la confusione con lo ione solfuro)

$[Ag^+] = 2s$

l'espressione del  $K_{ps}$  diventa:  $K_{ps} = [Ag^+]^2 \cdot [S^{2-}] = (2s)^2 \cdot s = 4s^3$

da cui è possibile ricavare la **solubilità s del solfuro di argento in acqua:**

$$s = \sqrt[3]{\frac{K_{ps}}{4}}$$

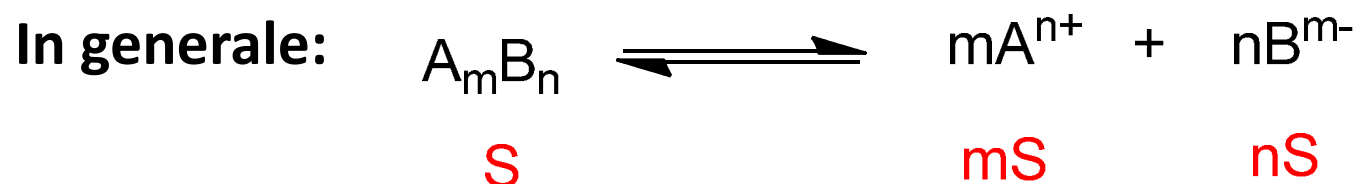


$$K_{ps} = [Ba^{2+}]^3 \cdot [PO_4^{3-}]^2 = (3S)^3 (2S)^2 = 27S^3 \cdot 4S^2 = 108 \cdot S^5$$

$$s = \sqrt[5]{\frac{K_{ps}}{108}}$$



# Prodotto di solubilità



$$K_{ps} = [A^{n+}]^m \cdot [B^{m-}]^n = (mS)^m \cdot (nS)^n = (m^m \cdot n^n) \cdot S^{m+n}$$

$$S = \sqrt[m+n]{\frac{K_{ps}}{(m^m \cdot n^n)}}$$

**Nota.**  $K_{ps}$  è una **COSTANTE DI EQUILIBRIO** riferita all'equilibrio eterogeneo di dissociazione di un sale in soluzione. La **solubilità S**, invece, è una **CONCENTRAZIONE**, la massima concentrazione possibile di un sale poco solubile ad una certa T.

**Nota.** Confrontando due sali poco solubili si può asserire che  $S_1 > S_2$  quando  $K_{ps1} > K_{ps2}$  solo se i due sali hanno la stessa stechiometria. Diversamente, si possono commettere errori. Esempio:

- AgCl	$K_{ps} = 1,8 \cdot 10^{-10}$	$S = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ M}$
- Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	$K_{ps} = 2,4 \cdot 10^{-12}$	$S = 8,4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$

# Sali e solubilità/insolubilità: panoramica

Analogamente a NaCl, sono idrosolubili cloruri, bromuri e ioduri dei cationi, ad eccezione di  $\text{AgX}$ ,  $\text{Hg}_2\text{X}_2$  e  $\text{PbX}_2$  con  $\text{X} = \text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ .

Sono altamente idrosolubili sostanze ioniche aventi il catione ammonio o gli anioni acetato o perclorato, ad eccezione di  $\text{KClO}_4$ .

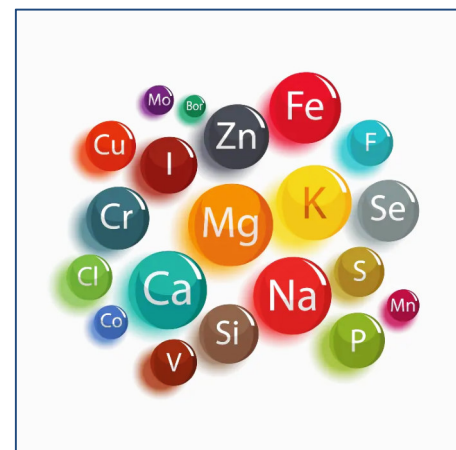
Praticamente tutti i nitrati sono sali idrosolubili.

Sono solubili in acqua i solfati degli elementi del gruppo IA (es.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), di  $\text{Mg}^{2+}$  e di  $\text{Fe}^{2+}$ .

Sali comuni SCARSAMENTE IDROSOLUBILI sono:

- moltissimi solfuri ( $\text{S}^{2-}$ ).
- molti carbonati ( $\text{CO}_3^{2-}$ ).
- molti fosfati ( $\text{PO}_4^{3-}$ ).
- molti ossalati ( $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ),
- i solfati di  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ .

**importante**



# Soluzioni insature e sature



Formazione di soluzioni insature e sature.

Se aggiungiamo  $\text{BaSO}_4$  in quantità inferiore al suo limite massimo di solubilità (cioè meno di 1,15 mg di  $\text{BaSO}_4$  per 1 litro d'acqua a temperatura ambiente), allora la soluzione è insatura e la concentrazione finale può essere calcolata direttamente dalla quantità di solido aggiunto. Se continuiamo ad aggiungere  $\text{BaSO}_4$ , ad un certo punto esso non potrà più sciogliersi: la soluzione è satura e, in essa, la concentrazione di soluto è pari alla sua solubilità massima in quella soluzione all'equilibrio a una data T.

# Soluzioni soprasature o supersature



Si parla di soluzione soprasatura quando la concentrazione di una sostanza in soluzione è momentaneamente superiore alla sua solubilità massima all'equilibrio. Questa situazione si può raggiungere preparando una soluzione satura di una sostanza in condizioni in cui tale sostanza mostri una solubilità più elevata, ad es. preparandola ad una  $T > T_{amb}$  e poi riportando la soluzione a  $T_{amb}$ . Si crea, così, una situazione instabile e per raggiungere di nuovo l'equilibrio, una parte del soluto tende a precipitare.

# Previsione della precipitazione

Anche per l'equilibrio di solubilità vale la *legge dell'azione di massa*. Il rapporto di concentrazioni prescritto dalla legge dell'azione di massa è uguale alla costante di equilibrio solo quando le concentrazioni usate sono quelle di equilibrio. Se le concentrazioni non sono quelle all'equilibrio, tale rapporto è denominato *quoziente di reazione* ed è indicato con la lettera  $Q = [A^{n+}]^m \cdot [B^{m-}]^n$  per un sale tipo  $A_mB_n$ .

- **Se  $Q < K_{ps}$  la soluzione è insatura → nessun precipitato**

Cioè, la quantità di solido posto in acqua, anche se totalmente solubilizzato, non è sufficiente a produrre le concentrazioni ioniche prescritte dalla legge dell'azione di massa:  $Q$  non riesce a crescere fino al valore di  $K_{ps}$  e il sistema, che è omogeneo, non raggiunge l'equilibrio. La soluzione è insatura e la legge dell'azione di massa non vale.

- **Se  $Q = K_{ps}$  la soluzione è satura → equilibrio**

Se poniamo un sale poco solubile in acqua, le concentrazioni iniziali degli ioni in soluzione sono nulle e, quindi, il quoziente di reazione vale zero; il solido si scioglierà producendo ioni fino a che il quoziente di reazione passa da 0 al valore di  $K_{ps}$ . Il sistema raggiunge così l'equilibrio e la soluzione è satura.

- **Se  $Q > K_{ps}$  la soluzione è soprasatura → precipitato (salvo intoppi cinetici)**

Si ha precipitazione perché  $K_{ps}$  è il massimo valore possibile di  $Q$ : secondo il principio di Le Châtelier precipiterà un po' di solido per far diminuire le concentrazioni ioniche in soluzione e raggiungere nuovamente l'equilibrio ( $Q = K_{ps}$ ).

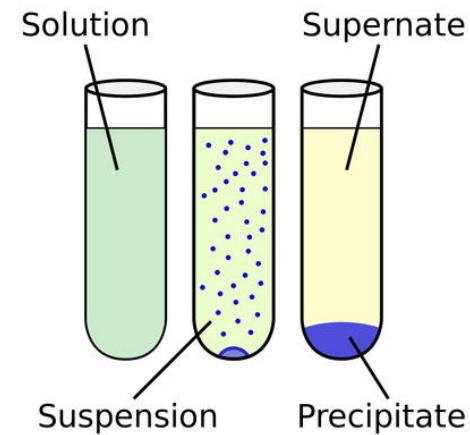
# **FATTORI CHE INFLUENZANO LA SOLUBILITÀ: RIPASSO**

# Fattori che influenzano la solubilità

- Temperatura.
- **Ione comune.**
- pH.
- **Salinità.**
- **Complessazione.**

Qualitativamente, la solubilità è la capacità di una sostanza allo stato solido, liquido o aeriforme (denominata soluto) di dissolversi in un solvente (solitamente un liquido) e di formare una soluzione.

**in un dato solvente**

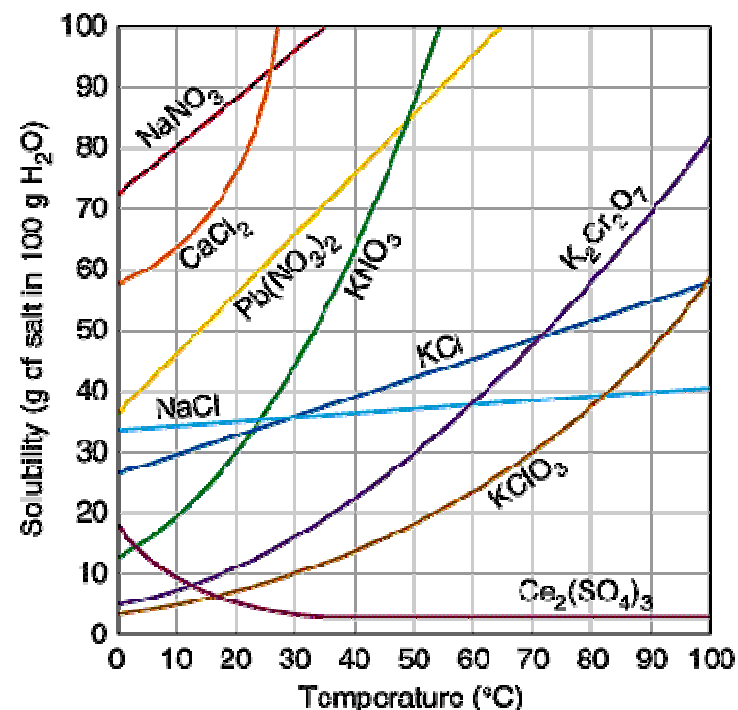


# Effetto della temperatura

La temperatura è l'unico fattore che determina una variazione della solubilità di un sale e di un sale poco solubile.

Essendo la maggior parte dei processi di solubilizzazione ENDOTERMICI ( $\Delta H > 0$ ), un aumento di temperatura fa aumentare il valore del prodotto di solubilità e di conseguenza la solubilità della sostanza.

Nella figura è evidenziata l'influenza della temperatura sulla solubilità di alcune sostanze: ad esempio, la solubilità del nitrato di potassio ( $\text{KNO}_3$ ) aumenta notevolmente con l'aumentare della temperatura, mentre quella di  $\text{NaCl}$  rimane pressoché costante.



Va comunque precisato che questa regola non è generale: ci sono diverse eccezioni, perché alcune sostanze la violano. Pertanto, è sempre necessario fare riferimento ai dati raccolti in modo sperimentale. Ad esempio, in alcune sostanze il processo di dissoluzione del sale è endotermico fino a una certa temperatura  $T$  e poi diventa esotermico.



# Effetto dello ione comune

Gli equilibri di solubilità, come qualsiasi altro tipo di equilibrio chimico, reagiscono alle perturbazioni esterne in accordo con il principio di Le Châtelier.

In particolare, per quanto riguarda le concentrazioni ioniche in soluzione, l'equilibrio di dissoluzione si sposterà verso sinistra o verso destra a seconda che la concentrazione di uno o entrambi gli ioni generati dal sale poco solubile venga aumentata o diminuita, rispettivamente.

Sulla base di ciò, ad esempio, si può prevedere che la solubilità di un sale poco solubile in una soluzione contenente già una certa concentrazione di uno o entrambi gli ioni costituenti sarà inferiore alla solubilità in acqua. Questo effetto è spesso denominato *effetto dello ione comune*.

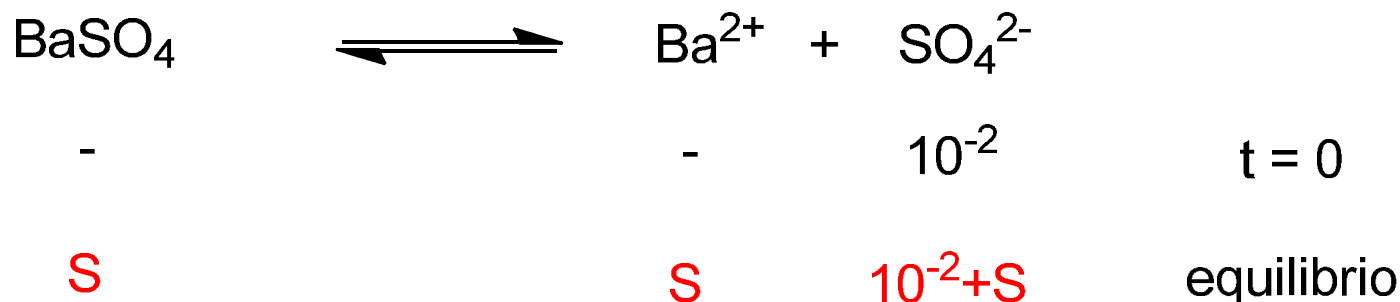
**N.B. L'effetto dello ione comune è sfruttato nei lavaggi dei precipitati – per esempio in gravimetria – per mantenere insolubile il composto in esame ed evitare perdite di solido.**

## Effetto dello ione comune: esempio

Qual è la solubilità di  $\text{BaSO}_4$  in una soluzione acquosa  $10^{-2}$  M di  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ?

$$K_{ps} = [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = 1,1 \cdot 10^{-10}$$

In assenza di  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  si ha:  $S = \sqrt{K_{ps}} = 1,1 \cdot 10^{-5}$  M 



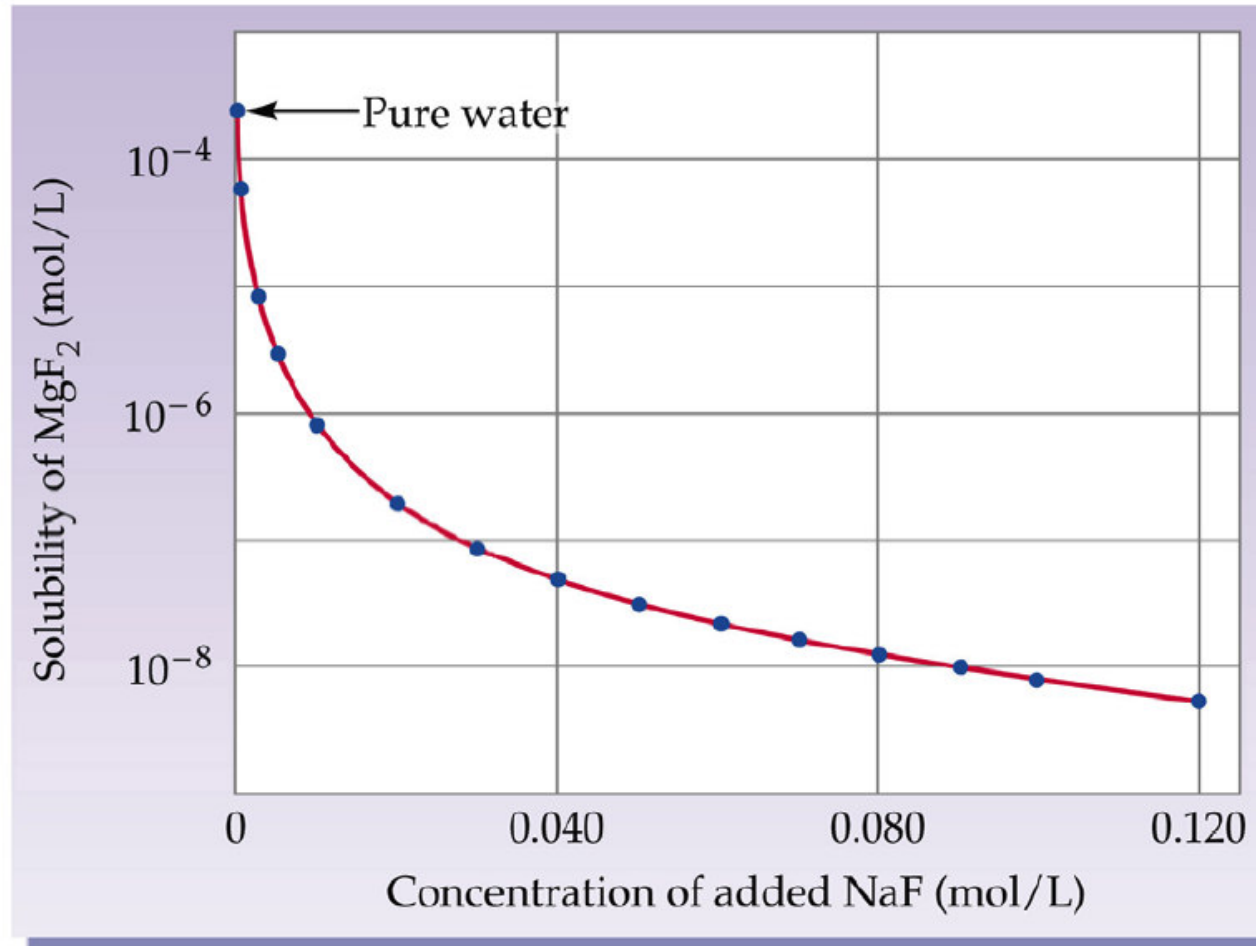
$$K_{ps} = S \cdot (S + 10^{-2})$$

siccome si tratta di una sale poco solubile ci si aspetta che S sia molto piccolo e trascurabile rispetto alla concentrazione di ioni  $\text{SO}_4^{2-}$  provenienti da  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , ossia che valga:  $S + 10^{-2} \approx 10^{-2}$ . Quindi:

$$K_{ps} = S \cdot 10^{-2} \quad \text{da cui si ha: } S = 1,1 \cdot 10^{-7} \text{ M} \quad \text{←}$$

Come si può verificare, la solubilità di  $\text{BaSO}_{4(s)}$  è nettamente diminuita in presenza di  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $10^{-2}$  M.

## Effetto dello ione comune: esempio



**Solubilità di  $\text{MgF}_2$  in presenza di NaF**

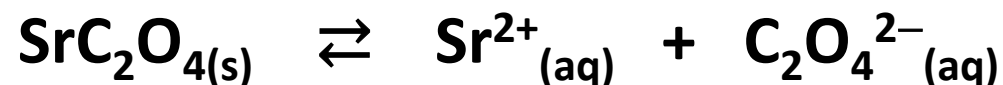
## Effetto del pH sulla solubilità di $\text{SrC}_2\text{O}_{4(s)}$

La solubilità di molti composti poco solubili è influenzata dal pH.

In generale, il pH influenza la solubilità di un composto ionico quando uno o entrambi gli ioni che lo costituiscono possono reagire con  $\text{H}_3\text{O}^+$  oppure con  $\text{OH}^-$ .

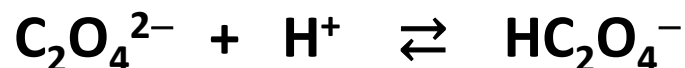
L'effetto del pH sulla solubilità di un composto può essere determinato mediante lo studio di equilibri multipli.

Consideriamo, ad esempio, l'equilibrio di solubilizzazione in acqua dell'ossalato di stronzio,  $\text{SrC}_2\text{O}_{4(s)}$ :



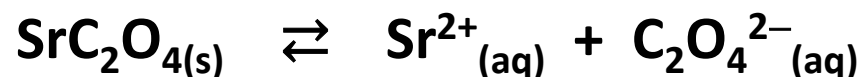
## Effetto del pH sulla solubilità di $\text{SrC}_2\text{O}_{4(s)}$

Una diminuzione del pH della soluzione comporta un aumento della concentrazione idrogenionica che fa diminuire la concentrazione dello ione  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  (ossalato) secondo il seguente equilibrio:



Lo ione  $\text{HC}_2\text{O}_4^-$  può reagire ulteriormente:  $\text{HC}_2\text{O}_4^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$

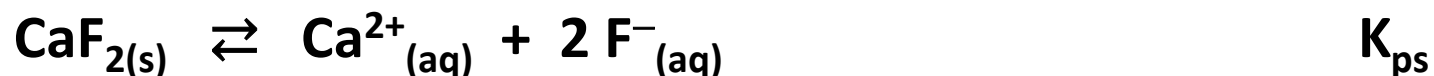
Dalla soluzione sono così sottratti ioni  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ . In base al principio di Le Châtelier, l'equilibrio risponde producendo altri ioni  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  secondo l'equilibrio di solubilizzazione:



Ne consegue che **la solubilità del sale  $\text{SrC}_2\text{O}_{4(s)}$  aumenta al diminuire del pH** fino ad aversi, per valori di pH molto bassi, la completa solubilizzazione.

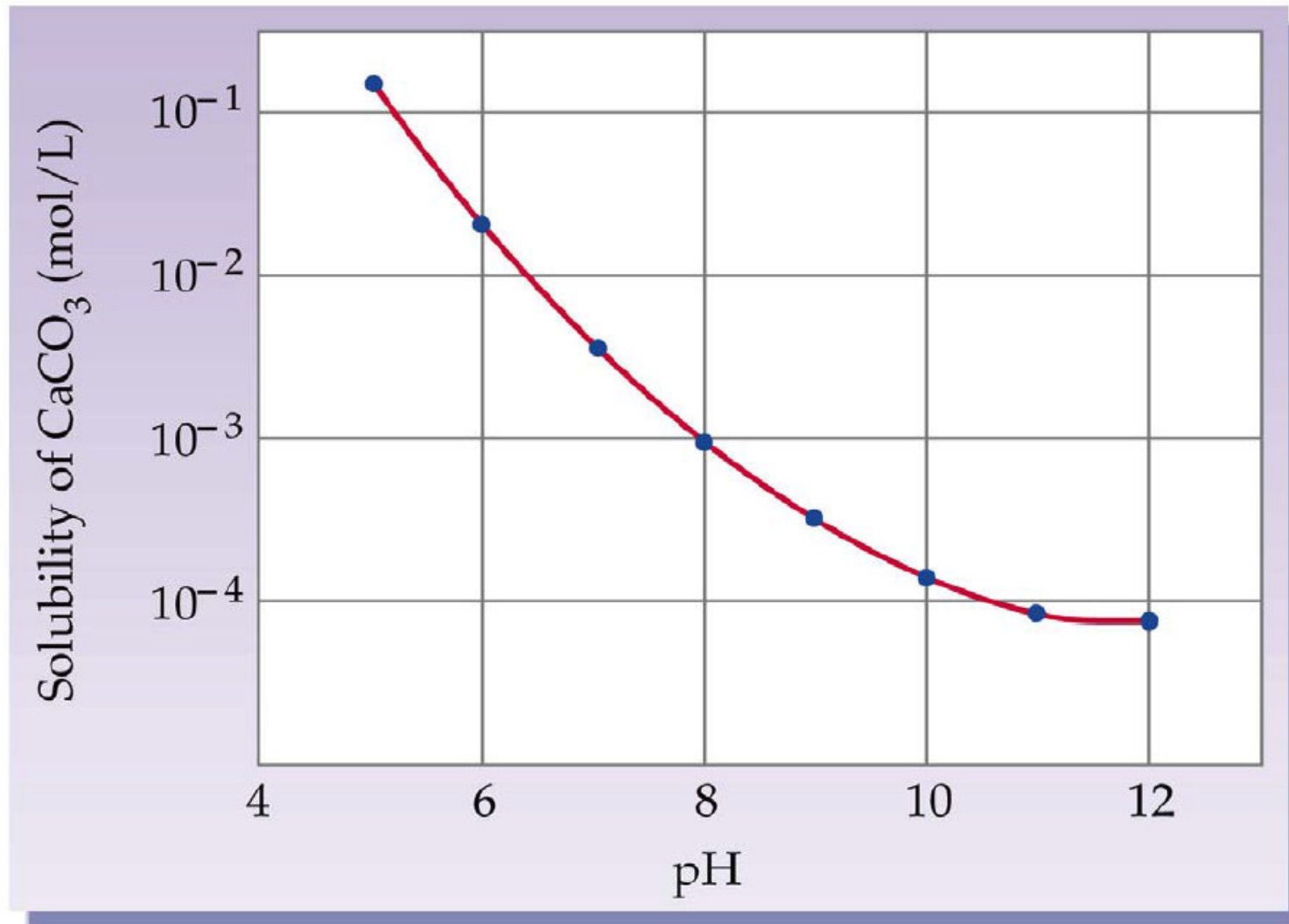
## Effetto del pH sulla solubilità di $\text{CaF}_{2(s)}$

Molti sali contengono come anione la base coniugata di un acido debole (es. acetati, solfuri, carbonati, fosfati): la loro solubilità è influenzata dal pH, in quanto l'anione reagisce con gli ioni idrossonio:



In base al principio di Le Châtelier, il sale si scioglie in misura maggiore per cercare di compensare il consumo di anione causato dalla reazione con gli ioni idrossonio. In generale, dunque, **la solubilità dei sali contenenti l'anione di un acido debole aumenta al diminuire del pH.**

## Effetto del pH

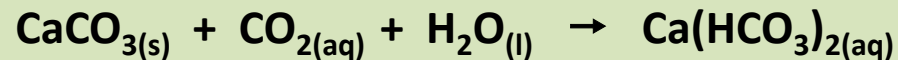


**Solubilità di  $\text{CaCO}_3$**

# Effetto del pH: calcare e CO<sub>2</sub>

Il calcare, CaCO<sub>3</sub>, è un sale poco idrosolubile (13 mg/L a 25 °C). L'acqua piovana è leggermente acida a causa della CO<sub>2</sub> disciolta.

In ambiente acido – CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O ⇌ HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> + H<sup>+</sup> – la solubilità del carbonato di calcio aumenta, quindi l'acqua piovana contenente biossido di carbonio disciolto provoca un'erosione chimica delle rocce calcaree (carbonato di calcio) secondo la reazione:



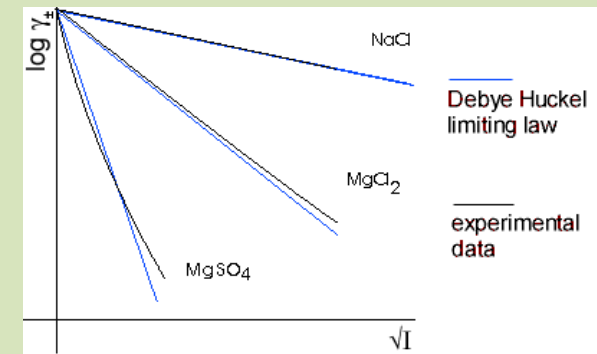
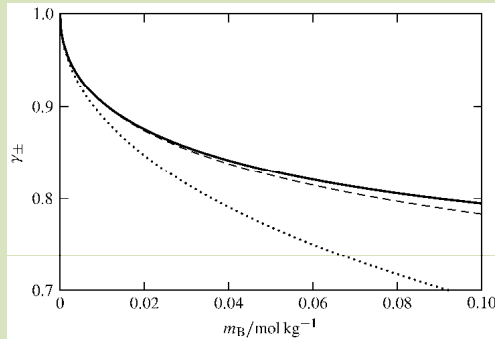
Nel corso di molti anni, l'azione continua dell'acqua piovana provoca la dissoluzione di una piccola quantità di rocce calcaree (solubilizzazione). Si ha, dunque, la formazione di cavità e di meati e l'acqua percolante, ricca di idrogenocarbonato di calcio idrosolubile, si insinua così attraverso gli interstizi delle rocce. Quando la soluzione giunge in ambienti poveri di CO<sub>2</sub>, tipici del sottosuolo, avviene la reazione inversa (è un equilibrio, in realtà):



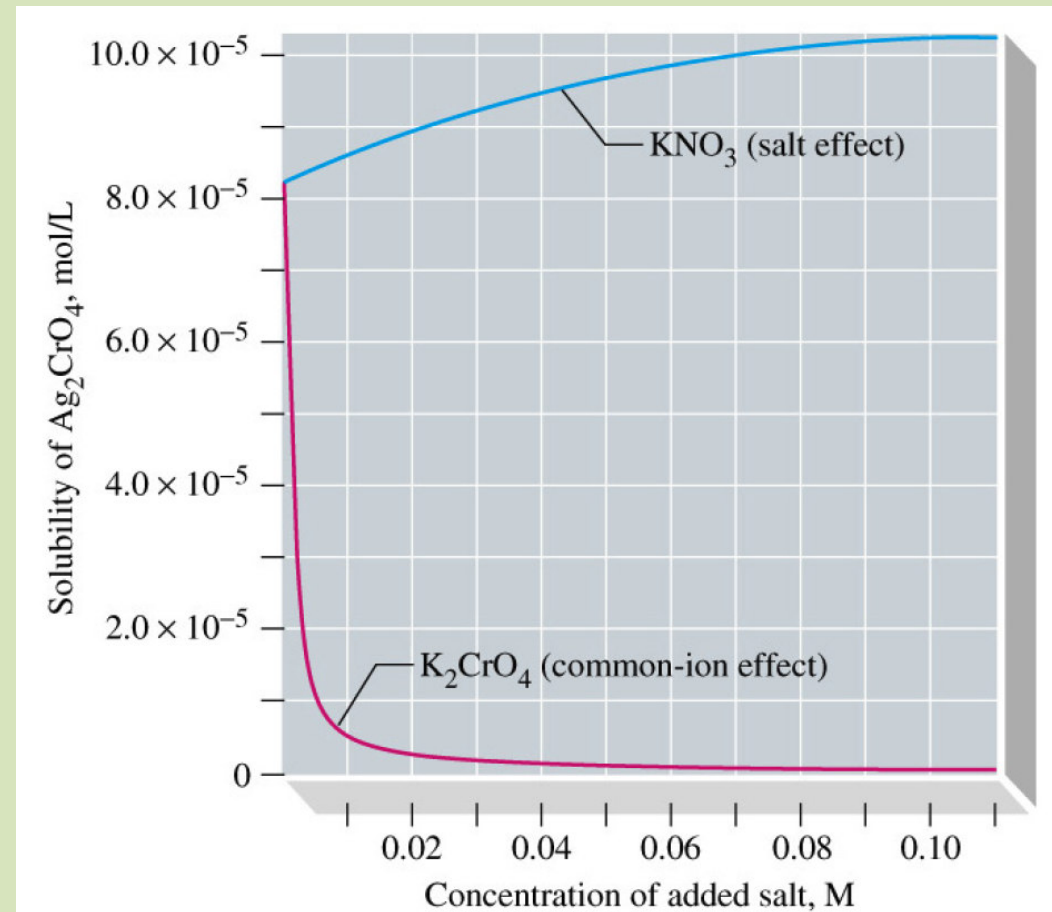
Una stalattite si forma, quindi, da una goccia di acqua minerale che, cadendo, lascia un anello di calcite. Il processo continua ad ogni goccia che percola fino a che si forma una stalattite. Essa è caratterizzata dalla presenza di un canalicolo interno attraverso il quale scende l'acqua minerale che ne determina l'accrescimento. La stalagmite si forma per evaporazione delle stesse gocce d'acqua che stillano dalla stalattite. La stalagmite non presenta il canale centrale. Stalagmiti e stalattiti possono alla fine unirsi.



# Effetto salinità



**Aumentando la concentrazione ionica totale di una soluzione (la forza ionica) – ma escludendo la presenza di ioni comuni – i coefficienti di attività diminuiscono e poiché  $K_{ps}$  è costante dovrà aumentare il prodotto delle concentrazioni molari degli ioni del sale; di fatto, la solubilità aumenta.**

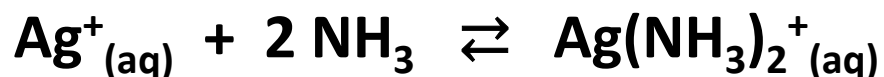
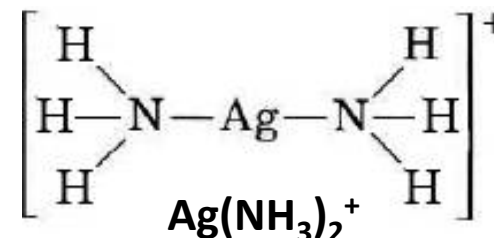


**Solubilità di  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$**

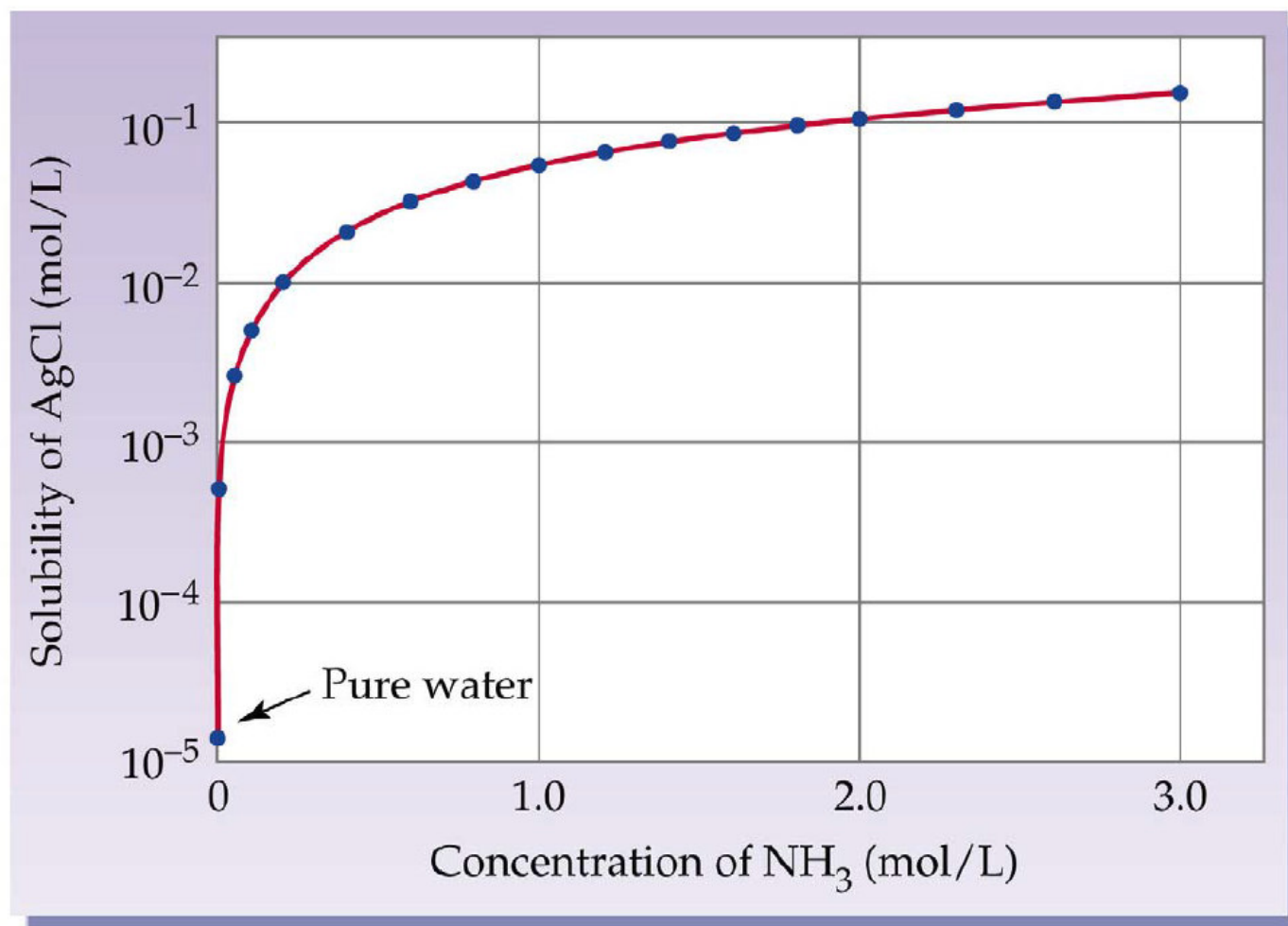
## Effetto della complessazione

Quando il catione di un sale è un acido di Lewis, esso può reagire con delle basi di Lewis (leganti) presenti in soluzione per formare un complesso. Tale reazione consuma il catione e, quindi, sposta l'equilibrio di solubilità verso destra.

Ad esempio, la solubilità di  $\text{AgCl}_{(s)}$  è maggiore in presenza di ammoniaca a causa della formazione del complesso argento diammino ( $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ ):

 $K_{ps}$  $K_f$ 

## Effetto della complessazione



**Solubilità di AgCl**

# **APPLICAZIONE ANALITICA: LA GRAVIMETRIA**

# **Applicazione analitica: analisi gravimetrica**

**La gravimetria – o analisi gravimetrica o analisi ponderale – è un tipo di analisi chimica classica che consiste nella trasformazione del costituente da determinare in un composto poco solubile, stabile, sedimentabile e filtrabile. L'analita presente in soluzione è convertito, mediante l'aggiunta di un idoneo agente precipitante, in un composto poco solubile (come un sale, un ossido) a composizione chimica ben definita e quindi pesato. Dal valore della massa ottenuto si risale, mediante calcoli stechiometrici, alla massa del componente cercato.**

**La gravimetria è un METODO ASSOLUTO DI ANALISI.**

**Una variante importante è l'elettrogravimetria, che si ha quando l'analita è fatto depositare strumentalmente su di un elettrodo.**

# Applicazione analitica: analisi gravimetrica

Per esempio,

- il ferro può essere determinato pesando il suo ossido,  $\text{Fe}_2\text{O}_{3(s)}$ ,
- il bario può essere determinato pesando il solfato,  $\text{BaSO}_{4(s)}$ .

Ciò implica che l'analita è preliminarmente convertito in una forma chimica di composto (sale, ossido, ecc.):

- a stechiometria nota, insolubile, filtrabile e pesabile.

In alcuni casi, il precipitato ottenuto inizialmente potrebbe non possedere tutte le caratteristiche adatte all'analisi ed è perciò successivamente convertito in una forma chimica adatta. Per esempio, il catione  $\text{Fe}^{3+}$  è precipitato (mediante aggiunta di soluzione di  $\text{NH}_4\text{OH}$ ) come  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  idrato, ma per la pesata è convertito in  $\text{Fe}_2\text{O}_{3(s)}$  (forma adatta alla pesata analitica) mediante riscaldamento.

# Applicazione analitica: analisi gravimetrica

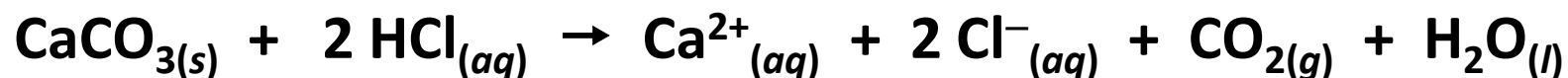
Nell'analisi gravimetrica, nei casi in cui la solubilità del prodotto da pesare è molto bassa e non varia significativamente con la temperatura, sia durante la precipitazione sia nelle fasi successive si opera *a caldo* allo scopo di avere un precipitato costituito da granuli grossi e, quindi, facilmente filtrabili. Solo con sostanze molto solubili in acqua si opera a temperatura ambiente o a temperature anche più basse.

La gravimetria è il più antico metodo analitico quantitativo che include tutti i processi in cui è misurata una massa o una variazione di massa. Sebbene sia superata da altre tecniche analitiche, la gravimetria, in quanto METODO ASSOLUTO DI ANALISI, costituisce ancora un metodo validissimo di analisi chimica ed è comunque ancora usata anche per particolari analisi chimiche, anche di routine.

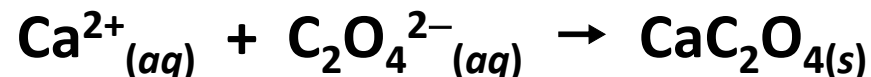
## **Applicazione analitica: analisi gravimetrica dello ione calcio**

**Esempio. Un campione di 2,00 g di calcare è disciolto in una soluzione acquosa di HCl conc.. A tale soluzione è aggiunto un eccesso di ossalato di ammonio ( $\text{NH}_4\text{C}_2\text{O}_4$ ) con formazione di un precipitato di ossalato di calcio ( $\text{CaC}_2\text{O}_{4(s)}$ ). Il precipitato è filtrato, lavato ed essiccato fino a costanza di massa. La massa è poi determinata per pesata a 4 decimali in bilancia con comparto anidrificato.**

**1) Reazione di dissoluzione del calcare (campione):**



**2) Reazione di precipitazione degli ioni calcio (analita):**





# Applicazione analitica strumentale: elettrogravimetria

Questa tecnica elettroanalitica di tipo elettrolitico permette di dosare tutte le specie ioniche che, contenute in una soluzione sottoposta ad elettrolisi, potrebbero co-depositarsi al catodo o all'anodo formando un deposito solido e compatto. Si può misurare la quantità di analita per semplice pesata dell'elettrodo prima e dopo l'elettrolisi.

Questa tecnica era usata soprattutto per determinare quantitativamente ioni metallici che si depositano quantitativamente su un elettrodo sotto forma di metallo ( $M^0$ ). Per esempio, per il rame al catodo si ha:



L'elettrolisi converte energia elettrica in energia chimica con il conseguente svolgimento di reazioni non spontanee.