

Celle galvaniche ed elettrodi ionoselettivi

Francesco Pasa, Andrea Miani, Davide Bazzanella + Michele Salvagni - Gruppo 8 Mercoledì
francescopasa@gmail.com - 28 maggio 2014

Scopo

In questa esperienza abbiamo costruito diverse celle galvaniche. Abbiamo utilizzato vari materiali come elettrodi ed abbiamo effettuato misure della forza elettromotrice utilizzando un voltmetro. Ulteriore scopo di questa esperienza è misurare la concentrazione di Ca_2^+ in varie soluzioni, previa opportuna taratura dello strumento di misura.

Materiale

Materiale per la costruzione delle celle galvaniche

- Vetreria: 2 beker da 100 ml, uno da 600 ml per il recupero delle acque di lavaggio, pipetta da 10 ml con aspiratore, pipette Pasteur, matraccio da 50 ml, 2 bottiglie da 20 ml;
- Multimetro, elettrodi di Cu, Zn e Ag, sostegno per elettrodi, led per il funzionamento della pila e cavi a banana;
- Ponte salino (soluzione 2 M di KNO_3 in agar);
- Spruzzetta con acqua distillata;
- Soluzioni H_2SO_4 o HCl 1 M, soluzioni madre 0.5 M di CuSO_4 , ZnSO_4 , AgNO_3 ;
- Carta vetrata.

Materiale per la determinazione di Ca^{2+} con elettrodo ionoselettivo

- Vetreria: 2 beker da 100 ml e 3 da 50ml, 2 pipette da 2 ml, 3 pipette da 10 ml, pipette Pasteur, propipetta, cilindro da 100 ml;
- Sonde elettrochimiche con relativo supporto, lettore di sonde Mettler-Toledo;
- Agitatore magnetico con ancorette (una per soluzione);
- Termometro;
- Acqua distillata;
- Soluzione madre di concentrazione 1 g/l di ioni Ca^{2+} , soluzione ISA (*Ion Strength Adjuster*);
- Campioni di misura: acqua minerali differenti, acque di acquedotti diversi, succhi di frutta, latte;
- Francesco Pasa, Andrea Miani, Davide Bazzanella, Michele Salvagni e tanta, tanta allegria.

Procedura e incertezze

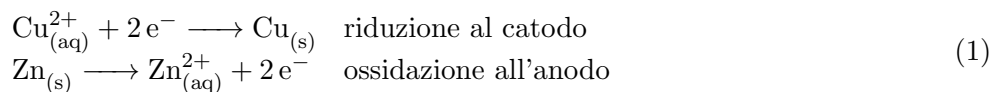
Misura del potenziale di alcune celle galvaniche

In questa parte dell'esperienza abbiamo costruito 3 celle galvaniche: Cu-Zn, Ag-Cu, Ag-Zn. Abbiamo verificato le previsioni fatte con i potenziali standard di semicella. Inoltre abbiamo provato a accendere un led con due celle galvaniche in serie.

Abbiamo cominciato col preparare il materiale occorrente. Poichè gli elettrodi erano già stati usati abbiamo provveduto a pulirli con la carta vetrata, per liberarli dalle incrostazioni.

Successivamente sono state preparate le soluzioni necessarie per le celle, ovvero 50 ml di soluzione 0.1 M in acqua per ognuno dei seguenti 3 composti: CuSO_4 , ZnSO_4 e AgNO_3 . Per prepararle abbiamo prelevato 10 ml di soluzione madre 0.5 M dei composti e le abbiamo diluite nel matraccio da 50 ml. L'incertezza standard sul volume prelevato è di 0.03 ml, poichè abbiamo usato la pipetta con tacche ogni 0.1 ml. L'errore sul volume finale è di 0.3 ml, avendo considerato un'incertezza di risoluzione del matraccio di 1 ml. La deviazione sulle concentrazioni delle soluzioni madri è stata posta uguale a zero, non sapendo come sono state preparate. Con questi dati si ha che la concentrazione finale vale $100 \pm 0.7 \text{ mmol l}^{-1}$.

Le soluzioni sono state versate nei beker da 100 ml a due a due. Abbiamo inserito in ogni soluzione l'elettrodo del materiale corrispondente (di rame nella soluzione di CuSO_4 , di zinco in quella di ZnSO_4 e di argento nella AgNO_3). Abbiamo collegato gli elettrodi al multimetro digitale per misurare la f.e.m.. Infine, per far procedere la reazione redox, che porta ad uno scambio di elettroni tra le due soluzioni, è necessario usare un ponte salino. Infatti la reazione che avviene è la seguente:



Poichè le reazioni avvengono in beker separati, i due elettroni che perde lo zinco devono passare attraverso gli elettrodi e il multimetro (o qualsiasi dispositivo io voglia alimentare) per giungere nell'altro beker e ridurre il rame (in realtà è un effetto a cascata, ma per semplicità si può considerare un passaggio). Questa reazione tende però a caricare le due soluzioni attraverso lo spostamento di elettroni. La differenza di potenziale che si crea si oppone però alla reazione che giunge subito all'equilibrio e poi si arresta. Per evitare questo problema è necessario usare il ponte salino menzionato sopra, che non è altro che una soluzione di KNO_3 in agar (una gelatina) in un tubetto a contatto con entrambe le soluzioni. Il sale si dissocia in K^+ e NO_3^- nel tubetto. Quando le soluzioni tendono a caricarsi, gli ioni del ponte migrano e si separano. Gli ioni K^+ finiscono nella soluzione con il solfato di rame, mentre gli NO_3^- in quella con lo zinco solfato. Questo ristabilisce l'equilibrio e permette alla redox di procedere.

La reazione illustrata vale per la coppia rame-zinco, ma per le altre coppie la reazione è simile.

Per ogni coppia dopo aver immerso il ponte salino abbiamo misurato la f.e.m., verificando che fosse uguale a quella prevista dai potenziali standard di semicella. Per concludere, abbiamo collegato due e poi anche tre celle in serie (con l'aiuto degli altri gruppi) e abbiamo provato a chiudere il circuito con un LED, verificando che il diodo emetteva un po' di luce.

Taratura dell'elettrodo ionoselettivo (ISE)

Per poter tarare il nostro strumento abbiamo preparato tre soluzioni di concentrazione 1, 10 e 100 mg/l di Ca^{2+} partendo da una soluzione madre di concentrazione 1000 mg/l. Al fine di evitare troppe propagazioni gli errori, abbiamo preparato le due soluzioni 10 mg/l e 100 mg/l attraverso diluizioni dirette dalla soluzione madre e non attraverso diluizioni successive. Abbiamo prelevato rispettivamente 1 ml e 10 ml di soluzione madre e l'abbiamo diluita nel matraccio da 100 ml. L'incertezza standard sul volume prelevato è di 0.03 ml per la soluzione da 100 mg/l e di 0.006 per quella da 10 mg/l, poichè abbiamo usato pipette con tacche ogni 0.1 ml e 0.02 ml rispettivamente. L'errore sul volume finale della prima diluizione è di 0.3 ml, avendo considerato un'incertezza di risoluzione del matraccio di 1 ml. La deviazione sulle concentrazioni della soluzione madre è stata posta uguale a zero, non sapendo come è stata preparata. Quindi i valori finali di concentrazione per queste due soluzioni di taratura sono 100 ± 0.4 mg/l e 10 ± 0.07 mg/l.

Operando analogamente, partendo dalla soluzione figlia di concentrazione 100 mg/l abbiamo ottenuto l'altra soluzione necessaria per la taratura, prendendo 1 ml e diluendolo nel matraccio da 100 ml. Con incertezze uguali alle precedenti (unica differenza il fatto che la concentrazione di partenza ha una sua incertezza), si ottiene il seguente valore di concentrazione: 1 ± 0.009 mg/l.

Una volta ottenute le 3 soluzioni desiderate s'è impostata la temperatura d'esercizio nelle impostazioni dello strumento, per permettere al lettore di fornirci misure dell'attività di Ca^{2+} corrette rispetto alle possibili variazioni dovute alla temperatura. Abbiamo dunque eseguito le istruzioni a video per la taratura dello strumento.

Misura della concentrazione di Ca^{2+} di campioni incogniti

Procedura e incertezze

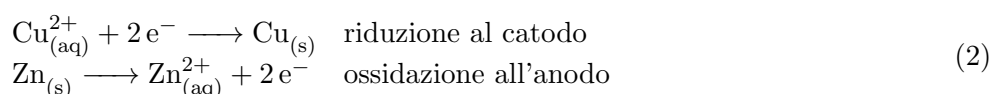
Misura del potenziale di alcune celle galvaniche

Nella prima parte dell'esperienza abbiamo costruito tre celle galvaniche (Cu-Zn, Ag-Cu, Ag-Zn) verificando le previsioni fatte con i potenziali standard di semicella. Inoltre abbiamo provato ad accendere un led con una o più celle galvaniche in serie.

Poichè gli elettrodi erano già stati usati, la prima operazione è stata quella di pulirli con la carta vetrata, per liberarli dalle incrostazioni.

Successivamente sono state preparate le soluzioni necessarie per le celle, ovvero 50 ml di soluzione 0.1 M in acqua per ognuno dei seguenti tre composti: CuSO_4 , ZnSO_4 e AgNO_3 . Per prepararle abbiamo prelevato 10 ml di soluzione madre 0.5 M di ciascun composto e le abbiamo diluite nel matraccio da 50 ml, ottenendo la concentrazione voluta. L'incertezza standard sul volume prelevato è di 0.03 ml, poichè abbiamo usato la pipetta con tacche ogni 0.1 ml. L'errore sul volume finale è pertanto di 0.3 ml, avendo considerato un'incertezza di risoluzione del matraccio di 1 ml. La deviazione sulle concentrazioni delle soluzioni madri è stata posta uguale a zero, non sapendo come sono state preparate. Con questi dati si ha che la concentrazione finale vale $100 \pm 0.7 \text{ mmol l}^{-1}$.

Le soluzioni sono state versate in beker da 100 ml distinti a due a due, creando tre possibili combinazioni. Abbiamo inserito in ogni soluzione l'elettrodo del materiale corrispondente (di rame nella soluzione di CuSO_4 , di zinco in quella di ZnSO_4 e di argento nella AgNO_3). Abbiamo collegato gli elettrodi al multimetro digitale per misurare la forza elettromotrice. Nella situazione così creata, però, il voltmetro mostrava una differenza di potenziale ai capi degli elettrodi nulla. Osserviamo per esempio le reazioni nel caso dei due elettrodi di rame e zinco:



Poichè le reazioni avvengono in beker separati, gli elettroni che perde lo zinco rimangono in uno dei due beker, mentre gli elettroni acquisiti dal rame aumentano la carica dell'altro beker. Ciò provoca uno scompenso di carica con una propria differenza di potenziale, la cui azione si oppone alla forza elettromotrice generata dalla reazione di ossidoriduzione. Le due azioni, raggiungendo l'equilibrio, si arrestano. Per far procedere la reazione redox è necessario usare il ponte salino, nel nostro caso è costituito da una soluzione di KNO_3 in agar (una gelatina) in un tubetto a contatto con entrambe le soluzioni. Il sale contenuto nel ponte salino si dissocia in K^+ e NO_3^- nel tubetto. Quando le soluzioni tendono a caricarsi, gli ioni del ponte migrano e si separano. Gli ioni K^+ finiscono nella soluzione con il solfato di rame, mentre gli NO_3^- in quella con lo zinco solfato. Questo ristabilisce l'equilibrio di carica per entrambe le soluzioni nei beker e permette alla reazione di ossidoriduzione di procedere.

L'esempio era riferito alla coppia rame-zinco, ma il ragionamento per le altre coppie è lo stesso.

Per ogni coppia dopo aver immerso il ponte salino abbiamo misurato la forza elettromotrice, verificando che fosse uguale a quella prevista dai potenziali standard di semicella.

Per concludere, abbiamo collegato (con l'aiuto di altri gruppi) due e poi anche tre celle in serie per alimentare un LED, verificando che il diodo emetteva luce.

Taratura degli elettrodi ionoselettivi (ISE)

Per poter tarare il nostro strumento abbiamo preparato delle soluzioni a concentrazione nota di Ca_2^+ attraverso 3 diluizioni successive in proporzioni 1:10 di una soluzione madre di concentrazione 1000mg/l. Per prepararle abbiamo prelevato 10 ml di soluzione madre e l'abbiamo diluita nel matraccio da 100 ml. L'incertezza standard sul volume prelevato è di 0.03 ml, poichè abbiamo usato la pipetta con tacche ogni 0.1 ml. L'errore sul volume finale della prima diluizione è di 0.3 ml, avendo considerato un'incertezza di risoluzione del matraccio di 1 ml. La deviazione sulle concentrazioni della soluzione madre è stata posta uguale a zero, non sapendo come è stata preparata. Operando analogamente, partendo da questa soluzione figlia abbiamo ottenuto le altre 2 soluzioni necessarie per la taratura. Una volta ottenute le 4 soluzioni desiderate s'è impostata la temperatura d'esercizio, per permettere allo strumento di fornirci misure dell'attività di Ca_2^+ corrette rispetto alle possibili variazioni dovute alla temperatura.

Dati e risultati

Celle galvaniche

È possibile calcolare a priori la f.e.m. di una certa cella galvanica utilizzando i potenziali di Nerst. Ogni metallo ha una diversa tendenza ad ossidarsi e un corrispondente potenziale di Nerst E° , che indica la forza

elettromotrice che il metallo genererebbe se collegato ad un elettrodo di idrogeno (elemento scelto come standard) a 25°C. Per ottenere la f.e.m. di una generica cella galvanica basta sottrarre i potenziali di Nerst dei metalli usati; inoltre quello con il potenziale più alto è l'anodo (+), mentre quello più basso il catodo (-). Riportiamo in Tabella 1 i potenziali dei metalli usati:

Metallo	E° [V]
Ag	0.8
Cu	0.34
Zn	-0.76

Tabella 1: Potenziali di Nerst per i metalli usati.

Immergendo l'elettrodo di Cu nella soluzione di CuSO_4 e collegandolo, mediante un voltmetro, all'elettrodo di Zn immerso nella soluzione di ZnSO_4 , abbiamo verificato che, una volta inserito il ponte salino, tra i due materiali si trovava una forza elettromotrice di $1.08 \text{ V} \pm 0.02 \text{ V}$ (l'incertezza è stata assegnata notando di quanto variava il valore sul monitor del multimetro). Osservando il segno riportato dal multimetro abbiamo verificato che l'elettrodo di Cu era l'anodo (+), mentre quello Zn era il catodo (-). Sia il valore ottenuto che il segno degli elettrodi è in accordo con i potenziali di Nerst, che prevedono 1.10 V per la coppia di materiali usati.

Sostituendo allo zinco l'elettrodo di argento, immerso nella soluzione di AgNO_3 abbiamo misurato una differenza di potenziale di $0.43 \pm 0.01 \text{ V}$. In questo caso l'Ag fungeva da anodo (+), mentre il rame era il catodo (-).

Di nuovo, usando nelle rispettive soluzioni lo zinco e l'argento e procedendo in modo analogo, abbiamo misurato la più alta differenza di potenziale pari a $1.50 \pm 0.01 \text{ V}$, con l'Ag all'anodo (+) e lo Zn come catodo (-).

Mettendo in serie rispettivamente 2 e 3 celle galvaniche di questo tipo, con i gruppi vicini, abbiamo ottenuto: $2.94 \pm 0.01 \text{ V}$ e $4.40 \pm 0.01 \text{ V}$. Con queste tensioni abbiamo provato ad alimentare un diodo LED, che siamo riusciti a far funzionare, anche se emetteva pochissima luce. Evidentemente le celle non sono in grado di fornire tensione o corrente a sufficienza. Il LED necessita di circa 100 mA che si ottengono applicando 10 V ai suoi capi.

Misura della concentrazione di Ca^{2+}

Abbiamo misurato diverse acque, del latte e un succo di frutta, confrontando, ove possibile i valori ottenuti con i dati riportati sull'etichetta. Nella seguente tabella sono esposti i risultati:

Conclusione

	acqua Guizza	acqua Panna	acqua Ferrarelle	acqua di Piné	latte diluito	succo di frutta
$[\text{Ca}_2^+]$ (mg l^{-1})	14.3	33.4	460	14.8	6.34	10.6
ddp (mV)	15.1	25.2	56	15.5	5.6	11.6
$[\text{Ca}_2^+]$ etichetta (mg l^{-1})	10.6	32	392			