

## Corso di Laurea in Fisica Laboratorio di Chimica Generale

Docente: Graziano Guella  
Esercitatori: Daniela Ascenzi (ascenzi@science.unitn.it)  
Damiano Avi, Mario Rossi

### IV Esperienza di Laboratorio

Gruppo A: martedì 27/05/2014  
Gruppo M: mercoledì 28/05/2014

### Celle galvaniche: funzionamento ed applicazioni (elettrodi ionoselettivi)

#### 1. Obiettivi

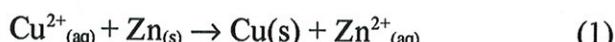
- Costruzione di celle galvaniche con elettrodi di I specie e misura della forza elettromotrice (f.e.m.)
- Fattori che influenzano una cella galvanica
- Elettrodi ionoselettivi: calibrazione ed uso di un elettrodo a ioni  $\text{Ca}^{2+}$

#### 2. Introduzione

##### 2.1 Celle galvaniche

Un particolare tipo di reazione chimica è noto come reazione di ossidoriduzione, ovvero reazioni in cui una specie viene ossidata mentre l'altra viene ridotta. Queste reazioni possono essere usate per costruire delle celle che prendono il nome di celle galvaniche, se la reazione red-ox è spontanea e genera un potenziale elettrico, o di celle elettrolitiche, se la reazione invece non è spontanea e per avvenire necessitano dell'applicazione di un potenziale elettrico.

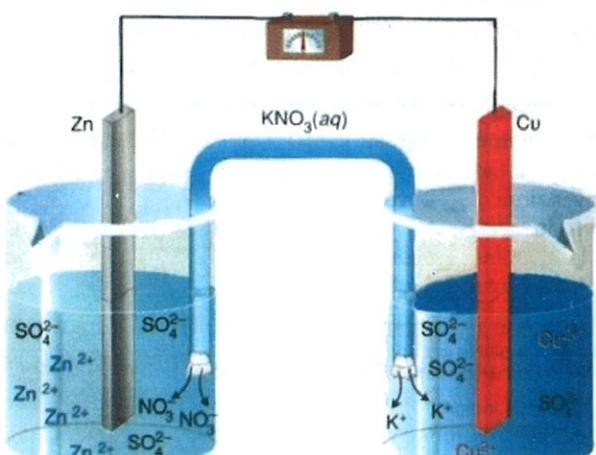
Un classico esempio di cella galvanica è dato dalla pila Daniell che sfrutta la reazione red-ox tra rame e zinco e che può essere riassunta nella reazione 1.



Se si facesse avvenire la reazione immergendo una lamina di zinco in una soluzione di  $\text{CuSO}_4$ , si noterebbe semplicemente la formazione di una patina di rame metallico sulla lamina di zinco. Se, invece, si fa avvenire la reazione in due celle separate collegate tra di loro attraverso un circuito esterno, è possibile andare a misurare il potenziale generato o far azionare un piccolo meccanismo che necessita di basso voltaggio. Le reazioni che avvengono nelle due semicelle sono riportate di seguito:



Come possiamo vedere in figura a lato, perché la pila funzioni è necessario collegare le due semicelle attraverso un ponte salino; esso consente la chiusura del circuito interno in modo tale da mantenere l'elettroneutralità delle soluzioni.



In una cella galvanica, l'elettrodo a cui avviene la riduzione è chiamato catodo ed è l'elettrodo positivo; l'elettrodo a cui avviene l'ossidazione è detto anodo ed è l'elettrodo negativo.

## 2.2 Potenziali di cella ed Equazione di Nernst

I diversi metalli hanno una tendenza a ossidarsi differente; questa tendenza è espressa in maniera quantitativa attraverso i potenziali di riduzione, ovvero la tendenza che uno ione (o molecola) ha di guadagnare elettroni. Pertanto il potenziale di cella  $E$  (o forza elettromotrice f.e.m) che uno misura non è nient'altro che la differenza tra il potenziale di riduzione del catodo e quello dell'anodo; nel nostro caso quindi

$$E = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} \quad (4)$$

I potenziali misurati corrispondono ai potenziali standard quando le soluzioni hanno concentrazione 1 M e la temperatura è di 25°C; nella Tabella in Appendice sono riportati i valori di potenziale standard di riduzione per alcuni ioni.

Per la nostra pila in condizioni standard  $E^{\circ}_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = +0.34 \text{ V}$  e  $E^{\circ}_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0.77 \text{ V}$ , quindi il potenziale standard  $E^{\circ}$  della nostra cella sarà

$$E^{\circ} = E^{\circ}_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - E^{\circ}_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = +0.34 \text{ V} - (-0.77 \text{ V}) = +1.1 \text{ V} \quad (5)$$

Nel caso in cui non siamo in condizioni standard è possibile comunque mettere in relazione il potenziale che noi leggiamo con il potenziale standard della cella e le concentrazioni ioniche attraverso l'equazione di Nernst

$$E = E^{\circ} - \frac{0.0592}{n} \log Q \quad (6)$$

Dove  $n$  rappresenta il numero di elettroni scambiati (nel caso specifico 2); il quoziente di reazione  $Q$ , nel caso di concentrazioni ioniche diluite, può essere considerato uguale all'espressione di azione di massa (ovvero attività  $\approx$  concentrazione)

$$Q = \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]} \quad (7)$$

E quindi, nel nostro caso, l'equazione di Nernst può essere riscritta nella forma

$$E = E^{\circ} - \frac{0.0592}{2} \log \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]} \quad (8)$$

## 2.3 Elettrodi ionoselettivi (ISE= Ion Selective Electrode)

Gli **elettrodi ionoselettivi** sono dei sensori elettrochimici in grado di misurare l'attività di una specifica specie chimica ionica o molecolare anche in presenza di altre specie. Sono in genere costituiti da un involucro che racchiude un sensore metallico immerso in una soluzione di riferimento a concentrazione nota e costante. La parte sensibile è costituita da una membrana sita sul fondo dell'elettrodo (da cui il nome alternativo di **elettrodi a membrana**) tra le cui interfacce interna ed esterna si stabilisce una d.d.p. dovuta alla differenza di concentrazione esistente tra la soluzione di riferimento e quella contenente l'analita e nelle quali è immerso l'elettrodo a membrana. Questo elettrodo è accoppiato ad un elettrodo di riferimento in modo da costituire una cella galvanica la cui d.d.p.  $E$  è descritta dall'equazione di Nernst:

$$E = E_0 + \frac{2.3RT}{nF} \log \alpha_{\text{Ca}^{2+}} = E_0 + \frac{0.059}{2} \log \alpha_{\text{Ca}^{2+}} \text{ a } 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

dove  $E$  è il potenziale misurato (in V),  $E_0$  il potenziale di riferimento (costante),  $T$  la temperatura in K,  $R$  e  $F$  le costanti dei gas e di Faraday,  $\alpha_{\text{Ca}^{2+}}$  è l'attività degli ioni  $\text{Ca}^{2+}$  nella soluzione incognita e

$n$  è la carica dello ione ( $n=2$  per  $\text{Ca}^{2+}$ ). I parametri  $E_0$  e coefficiente angolare vengono determinati sperimentalmente durante la procedura di *calibrazione dell'elettrodo*.

L'attività  $a_{\text{Ca}^{2+}}$  è legata alla concentrazione degli ioni  $c$  dal coefficiente di attività  $\gamma$ :

$$a = \gamma \cdot c$$

I coefficienti di attività possono variare in funzione della forza ionica  $I$  della soluzione (che è determinata da tutti gli ioni presenti in soluzione, e quindi anche dal  $\text{Ca}^{2+}$ ). Affinchè l'elettrodo ionoselettivo abbia una risposta che sia proporzionale alla concentrazione di ioni  $\text{Ca}^{2+}$  è necessario che la forza ionica della soluzione sia elevata e costante, in modo che il coefficiente di attività sia costante in tutte le soluzioni utilizzate per la calibrazione dell'elettrodo e in quelle di misura. Per fare ciò, alle soluzioni va aggiunto un aggiustatore di forza ionica (ISA= Ion Strength Adjuster) costituito da una soluzione di sali non interferenti ad elevata concentrazione. Nel nostro caso l'ISA è una soluzione di  $\text{NH}_4\text{Cl}$  5M.

Le membrane iono-selettive maggiormente utilizzate sono quelle a vetro (per elettrodi sensibili agli ioni  $\text{H}_3\text{O}^+$ ) e le più versatili sono quelle a matrici di polimeri organici, generalmente dei liquidi di alta viscosità e immiscibili in acqua contenenti:

- a) matrice polimerica chimicamente inerte (in genere PVC) per dare stabilità meccanica alla membrana
- b) gruppi ionici lipofilici: garantiscono che la membrana sia permeabile solo agli ioni della stessa carica di quelli che si vogliono misurare. Nel caso di cationi i gruppi ionici avranno carica negativa e viceversa
- c) ionoforo o trasportatore di ioni: è la specie chimica responsabile della selettività della membrana verso uno ione specifico. Si tratta di molecole organiche lipofile che hanno la caratteristica di formare complessi con interazioni forti, selettive e reversibili solo con lo ione di interesse in modo da minimizzare le interferenze dovute agli altri ioni aventi la stessa carica.

## 2.4 $\text{Ca}^{2+}$ e durezza delle acque

Il calcio nella forma di ioni  $\text{Ca}^{2+}$  è uno dei cationi inorganici maggiormente presenti nelle acque sia dolci che salate, in cui deriva dalla dissociazione di sali (e.g.  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{CaSO}_4$ , ...). La maggior parte del  $\text{Ca}^{2+}$  nelle acque di superficie deriva dalla composizione dei minerali e delle rocce attraversate dalle acque stesse (e.g. carbonati  $\text{CaCO}_3$  e gessi  $\text{CaSO}_4$ ). Pur essendo un sale poco solubile in acqua, il  $\text{CaCO}_3$  si dissolve maggiormente in acque contenenti un livello significativo di  $\text{CO}_2$  disciolta (per via dell'abbassamento del pH).

La concentrazione di ioni  $\text{Ca}^{2+}$  nelle acque dolci può variare da pochi mg/L a qualche centinaio di mg/L. Le acque di mare contengono tipicamente livelli di  $\text{Ca}^{2+}$  di circa 400 mg/L. I livelli di ioni  $\text{Ca}^{2+}$  presenti nelle acque di alcuni Comuni del Trentino sono reperibile nella pagina di Dolomiti Energia (<http://www.dolomitienergia.it/content/l-acqua-che-beviamo>).

La *durezza totale* di un acqua è la somma delle concentrazioni dei sali di  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  in qualunque forma contenuti nell'acqua (carbonati, bicarbonati, solfati, cloruri, nitrati). In genere la durezza dovuta agli ioni  $\text{Mg}^{2+}$  rappresenta circa 1/3 della durezza totale. Esistono vari modi di esprimere il livello di durezza di un'acqua. Visto che il sale maggiormente responsabile della durezza è il carbonato di calcio uno dei modi è dare la concentrazione come mg/L di  $\text{CaCO}_3$ .

Più comunemente la durezza viene espressa in *gradi francesi* °f, dove un grado rappresenta 10 mg di  $\text{CaCO}_3$  per litro di acqua ( $1^\circ\text{f} = 10 \text{ mg/l} = 10 \text{ ppm - parti per milione}$ ), corrispondente ad una concentrazione di ioni  $\text{Ca}^{2+}$  pari a 4 mg/L ( $\text{MW}_{\text{Ca}^{2+}}=40 \text{ g/mol}$  e  $\text{MW}_{\text{CaCO}_3}=100\text{g/mol}$ ). Le acque sono quindi classificate come:

- <10 °f dolce
- 10-20 °f moderatamente dura
- 20-30 °f dura
- >30 °f molto dura

### 3. Materiale occorrente

#### 3a. Per la costruzione delle celle galvaniche

- elettrodi di Cu, Zn, Ag
- 2 becher da 100 ml alti e stretti
- ponte salino (soluzione di  $\text{KNO}_3$  2 M in agar)
- sostegno in plastica per elettrodi con boccole di connessione
- multimetro ad alta impedenza con cavi di connessione a banana
- LED con emissione nel visibile per provare il funzionamento della pila (2 pile in serie!)

- Per la pulizia degli elettrodi:

- carta vetrata
- becher da 100 ml per lavaggio elettrodi
- becher da 600 ml per recupero acque di lavaggio

- Per la preparazione delle soluzioni:

- 1 matraccio da 50ml
- 1 pipetta graduata da 10 ml con macroaspiratore
- spruzzetta con acqua distillata
- pipetta Pasteur
- 2 bottiglie da 50 ml

*Materiale in comune:*

- Soluzione di acido forte concentrato  $\text{H}_2\text{SO}_4$  o HCl 1M (da maneggiare con attenzione! Per l'eventuale pulizia degli elettrodi di Cu, Zn, Ag)
- soluzione madre di  $\text{CuSO}_4$  0.5 M
- soluzione madre di  $\text{ZnSO}_4$  0.5 M
- soluzione madre di  $\text{AgNO}_3$  0.5 M

#### 3b. Per la determinazione del $\text{Ca}^{2+}$ con elettrodo ionoselettivo

*Materiale per ogni gruppo:*

- Sonde elettrochimiche con supporto e lettore
- Agitatore magnetico
- Manuale delle sonde e del lettore Mettler-Toledo
- Termometro per la misura della T delle soluzioni
- Pipette pasteur
- 1 o 2 becher da 100 ml alti e stretti (in aggiunta a quelli già dati per le celle galvaniche)
- Ancorette magnetiche (una per ogni becher delle soluzioni di calibrazione)
- propipetta
- 2 pipette da 2ml
- 3 pipette da 10 ml

*Materiale in comune:*

- Acqua distillata a T ambiente per diluizioni
- Soluzione madre di concentrazione 1000mg/L di ioni  $\text{Ca}^{2+}$
- Soluzione ISA (Ion Strength Adjuster)
- Campioni di misura: *acque minerali* differenti, *acque potabili* provenienti da diversi acquedotti, *succhi di frutta, latte*: per i prelievi utilizzare il cilindro graduato da 100ml e la pasteur presente accanto ad ogni campione

- Soluzione satura di  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (preparata sciogliendo del gesso bianco da lavagna)

## 4. Esecuzione ed elaborazione dei dati

### 4.1 Misura del potenziale redox (f.e.m.) di celle galvaniche

**NB:** Prima di ogni singola misura di f.e.m. accertarsi sempre che gli elettrodi siano puliti e non presentino depositi sulla superficie, in caso contrario pulire gli elettrodi con la carta vetrata e con la soluzione di acido avendo cura di lavarli con acqua distillata ed asciugarli a fine pulizia. Prestare attenzione alla manipolazione della soluzione di acido forte concentrato.

Dopo ogni misura lavare sempre bene i becher con acqua distillata ed asciugarli e lavare bene le estremità del ponte salino. Evitare di macchiare INDELEBILMENTE il bancone con la soluzione di  $\text{AgNO}_3$ .

Costruire una cella galvanica con le seguenti coppie di elettrodi: Cu-Zn ( $\Delta E^\circ = 1.1$  V), Ag-Cu ( $\Delta E^\circ = 0.46$  V), Ag-Zn ( $\Delta E^\circ = 1.57$  V):

Preparare 50 ml di soluzione 0.1 M di  $\text{CuSO}_4$ , 50 ml di soluzione 0.1 M di  $\text{ZnSO}_4$  e 50 ml di soluzione 0.1 M di  $\text{AgNO}_3$  per diluizione dalle rispettive soluzioni madre, utilizzando le pipette graduate ed il matraccio a disposizione. Utilizzare le beute e le bottiglie a disposizione per lo stoccaggio delle soluzioni figlie. Versare le soluzioni precedentemente preparate del sale appropriato ( $\text{CuSO}_4$  per l'elettrodo di Cu;  $\text{ZnSO}_4$  per l'elettrodo di Zn e  $\text{AgNO}_3$  per l'elettrodo di Ag) nei due becher alti e stretti da 100 ml ed immergervi l'elettrodo del materiale corrispondente. Utilizzare il supporto in plastica con le boccole rossa e nera per collegare i due elettrodi al multimetro. Verificare il comportamento redox delle varie coppie misurando la differenza di potenziale (f.e.m.) ai capi dei due elettrodi con il multimetro in posizione di voltmetro.

Stabilire per ogni coppia quale è il catodo e quale l'anodo e stabilire il segno degli elettrodi. C'è accordo tra i dati sperimentali e la previsione basata sui valori dei potenziali standard di semicella? Con la pila che genera il voltaggio maggiore (o eventualmente con due pile collegate in serie – lavorando in coppia con il gruppo che vi sta a fianco) provate ad accendere il LED nel visibile che vi è stato fornito.

### 4.2 Calibrazione dell'elettrodo specifico per il $\text{Ca}^{2+}$ e determinazione del contenuto di ioni calcio in vari campioni

**Note generali:** Per garantire l'accuratezza delle misure sia in fase di calibrazione dell'elettrodo che in fase di misura bisogna assicurare che le seguenti condizioni siano verificate:

- Lavorare quanto più possibile a T costante, ovvero stessa T per le soluzioni di calibrazione e di misura). Questo perché la sonda a disposizione non è dotata di sensore di temperatura
- Impostare manualmente la temperatura del campione e del gruppo di soluzioni di calibrazione (vedi manuale a pag. 34)
- Aggiungere sempre la soluzione di ISA aggiustatore di forza ionica nella seguente proporzione: 2 parti di ISA per 100 parti di soluzione (ISA 2% in volume).
- Utilizzare i becher alti e stretti per la misura per essere sicuri che gli elettrodi peschino bene all'interno
- Durante la misura sui campioni incogniti assicurarsi che il becher sia pulito e avvinarlo almeno una volta con una piccola quantità della soluzione prima di procedere alla misura
- Effettuare tutte le misure utilizzando la stessa procedura di agitazione, le stesse velocità di agitazione e la stessa distanza tra elettrodi e ancoretta magnetica. La procedura consigliata è di agitare la soluzione per un tempo costante (es. 1 min), fermare l'agitazione e aspettare un tempo costante (es. 30 sec) prima di registrare la misura.
- Evitare la presenza di bollicine attorno agli elettrodi durante la misura

- Verificare il setting dello strumento di lettura (ione selezionato, temperatura, concentrazioni delle soluzioni standard, unità di misura di concentrazione...)

#### **Caratteristiche dell'elettrodo a Ca<sup>2+</sup> utilizzato:**

- Range di misura dichiarato: da 10<sup>-6</sup> mol/L a 1 mol/L di ioni Ca<sup>2+</sup>
- Ioni interferenti: assenza di detergenti; i rapporti molari dei seguenti ioni rispetto allo ione Ca<sup>2+</sup> devono essere entro i seguenti limiti: Sr<sup>2+</sup>/Ca<sup>2+</sup> < 1; Ba<sup>2+</sup> < 25; Zn<sup>2+</sup> < 50; Mg<sup>2+</sup> < 250; Li<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup> < 10; Na<sup>+</sup> < 30; K<sup>+</sup> < 50; Rb<sup>+</sup> < 100; NH<sub>4</sub><sup>+</sup> < 1000
- Precisione: la riproducibilità delle misure è influenzata da fattori quali ad esempio fluttuazioni in temperatura. In assenza di ioni interferenti nel range di misura dell'elettrodo una precisione del ±4% sulla concentrazione di ioni Ca<sup>2+</sup> può essere ottenuta (dichiarata indipendente dalla concentrazione).
- Effetti della temperatura: dato che l'equazione di Nernst (essenzialmente la pendenza della curva del potenziale in funzione del logaritmo della concentrazione) dipende da T i potenziali misurati sono influenzati da variazioni della T. Nella Tabella 1 del manuale della sonda sono riportati i valori teorici delle pendenze (i.e. 29 mV/log[Ca<sup>2+</sup>] a 20 °C). Per minimizzare tale effetto le T delle soluzioni di calibrazione e di misura non dovranno differire più di ±1 °C. Per concentrazioni dell'ordine di 10<sup>-3</sup> mol/L una differenza di temperatura di 1 °C risulta in errori superiori al 1.2%

#### **Calibrazione dell'elettrodo a Ca<sup>2+</sup>:**

- Si effettuerà una calibrazione su 4 punti, uno per ogni ordine di grandezza da 1 mg/L di ioni Ca<sup>2+</sup> a 1000 mg/L (1, 10, 100 e 1000 mg/L).
- Le soluzioni di calibrazione verranno preparate per diluizioni successive partendo da una soluzione madre di concentrazione 1000 mg/L in ioni Ca<sup>2+</sup> già pronta e a disposizione sotto cappa. Utilizzare il matraccio da 100ml a disposizione.
- Ogni soluzione di calibrazione verà posta in un becher differente, con la propria ancoretta magnetica, onde evitare contaminazioni. Durante la preparazione delle soluzioni non usare una pipetta già utilizzata per la diluizione precedente, ma prenderne una nuova e pulita per evitare contaminazioni.
- Durante la calibrazione (vedi manuale a pag. 19) si parte dalla soluzione più diluita e si procede con quelle a grado di concentrazione crescente
- Finita la calibrazione prendete nota dei valori di offset e slope e dei dati di calibrazione (lettura in mV per le 4 soluzioni di calibrazione) e fate un grafico mV in funzione del log[Ca<sup>2+</sup>] per verificarne la consistenza. I dati di calibrazione salvati possono essere rivisti in qualsiasi momento (vedi manuale a pp. 36 e 37).
- Dopo aver completato la calibrazione per verificare la stabilità del sistema ricontrollare la misura di almeno una delle soluzioni standard di calibrazione.

#### **Misura della concentrazione di ioni Ca<sup>2+</sup> in campioni incogniti:**

- I campioni a disposizione sono acque minerali di varie marche (per le quali la [Ca<sup>2+</sup>] è riportata in etichetta), campioni di acque provenienti da vari acquedotti o punti di prelievo in zona Trento e limitrofe, campioni di succhi di frutta e di latte.
- Nel caso di campioni di succo di frutta, prima di procedere alla misura diluire i campioni di un fattore 4.
- Nel caso di campioni di latte diluire di un fattore 100.
- Per la misura sui campioni vedere p. 20 del manuale. L'equilibrio tra concentrazione di ioni Ca<sup>2+</sup> interna ed esterna all'elettrodo a membrana richiede del tempo, per questo motivo i tempi di risposta dell'elettrodo possono variare da alcuni secondi (nel caso di soluzioni più concentrate) ad alcuni minuti per soluzioni di concentrazione vicina al limite di rivelazione. Per questo motivo la misura va ripetuta più di una volta fino a che non si ottiene un valore stabile.

- L'elettrodo può essere utilizzato per misurare la solubilità di sali poco solubili contenenti cationi  $\text{Ca}^{2+}$  (e.g.  $\text{CaCO}_3$  e  $\text{CaSO}_4$ ) in modo da determinare il prodotto di solubilità  $K_{\text{ps}}$  del sale alla temperatura di lavoro.

Dati di letteratura:  $K_{\text{ps}}(\text{CaCO}_3 \text{ calcite}) = 4.8 \times 10^{-9}$  e  $K_{\text{ps}}(\text{CaSO}_4) = 4.9 \times 10^{-5}$  a 25 °C

## Appendice 1 – Potenziali standard di riduzione per alcuni elettrodi

semi-reazione	$E^\circ$ (V)
$\text{O}_{2(g)} + 4\text{H}^+ + 4e^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+1.23
$\text{Ag}_{(aq)}^+ + e^- \rightarrow \text{Ag}_{(s)}$	+0.80
$\text{Cu}_{(aq)}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cu}_{(s)}$	+0.340
$2\text{H}_{(aq)}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_{2(g)}$	<b>0.000 (ref)</b>
$\text{Fe}_{(aq)}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Fe}_{(s)}$	-0.44
$\text{Zn}_{(aq)}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Zn}_{(s)}$	-0.7618
$2\text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightarrow \text{H}_{2(g)} + 2\text{OH}^-$	-0.8277
$\text{Al}_{(aq)}^{3+} + 3e^- \rightarrow \text{Al}_{(s)}$	-1.66