

Quarta esperienza

Celle galvaniche ed equazione di Nernst

a.a 2018/2019

Da Vinchie Lisa, Garbi Luca, Giordano Fabio

10 Giugno 2019

1 Abstract

In questa esperienza sono state inizialmente costruite tre celle galvaniche con le seguenti coppie di elettrodi Zn/Cu, Cu/Ag e Zn/Ag. Successivamente è stato fatto emettere un led collegato con due celle Zn/Cu in serie.

In un secondo momento è stata effettuata una verifica sperimentale dell'equazione di Nernst studiando la variazione di fem in funzione della concentrazione di Cu^{2+} di una pila Zn/Cu. Infine è stata realizzata una cella a concentrazione con l'elettrodo Cu^{2+}/Cu , nella quale sono poi state aggiunte poche gocce di ammoniaca per studiarne l'effetto.

2 Materiali e metodi

Gli strumenti e i materiali utilizzati sono:

- 2 elettrodi di Cu, 1 di Zn e uno di Ag;
- 2 becher da 100 ml alti e stretti, 1 matraccio da 50 ml, 1 matraccio da 100 ml, 1 cilindro da 25 ml, 6 bottiglie da 100 ml con tappo;
- 3 pipette tarate da 10 ml e una da 2 ml con macroaspiratore, beuta da 100 ml;
- 3 pipette tarate da 10 ml e una da 2 ml con macroaspiratore;
- LED, multimetro digitale con cavi banana-banana, sostegno per elettrodi;
- ponte salino (soluzione di KNO_3 2 M in agar);
- soluzioni madre di $CuSO_4$ 0.5 M, $ZnSO_4$ 0.25 M, $AgNO_3$ 0.5 M;
- soluzione acquosa di NH_3 , 6 M.

Dopo aver effettuato la pulizia della vetreria e degli elettrodi prepariamo nelle bottiglie da 100 ml un totale di 6 soluzioni a partire dalle soluzioni madre. Per il $CuSO_4$ 4 soluzioni con concentrazioni 0.1 M, 10^{-3} M, 10^{-4} M e 10^{-5} M. Per l' $AgNO_3$ ne prepariamo una 0.1 M ed infine una soluzione per il solfato di zinco 0.1 M. Utilizziamo le tre soluzioni a concentrazione 0.1 M per effettuare tre celle galvaniche con elettrodi Cu-Zn, Ag-Cu e Ag-Zn. Gli elettrodi vengono collegati con il cavo banana-banana al multimetro e viene inserito il ponte salino tra le due soluzioni. Una volta annotata la fem generata da ogni pila, utilizziamo la cella Cu-Zn di un altro gruppo in serie con la nostra per far emettere un led rosso.

Costruiamo ora una cella galvanica Cu-Zn con l'elettrodo di Zn immerso nella soluzione 0.1 M di $ZnSO_4$ e l'elettrodo di Cu alternativamente immerso in ognuna delle soluzioni di $CuSO_4$ aventi differenti concentrazioni. Registriamo i valori sperimentali della fem di cella al variare della concentrazione di $[Cu]^{2+}$.

Costruiamo infine una pila a concentrazione con l'elettrodo Cu^{2+}/Cu usando da un lato circa 50 ml di soluzione a concentrazione 0.1 M e dall'altro circa 50 ml di soluzione 10^{-3} M di CuSO_4 . Dopo aver annotato il valore di voltaggio aggiungiamo 4 gocce di ammoniaca e rimisuriamo la fem .

3 Analisi dei dati

Calcoliamo il valore teorico di fem che dovrebbero produrre le nostre celle attraverso la legge di Nernst (a 25°C)

$$E_{cella} = E_{cella}^0 - \frac{0.059}{n} \log Q,$$

con Q quoziente di reazione, e n numero di elettroni trasferiti nella semireazione. Possiamo ricavare Q a partire dalle concentrazioni delle varie soluzioni presenti nelle pile.

Nella Tabella 1 sono riportati i valori sperimentali di fem ottenuti oltre alla stima teorica. Gli errori sul potenziale di riduzione misurato sono presi dal datasheet del multimetro digitale ed interpretati come uno scarto tipo.

Pila	fem teorica [V]	fem misurata [V]
Cu/Ag	0.430	0.433 ± 0.001
Zn/Cu	1.100	1.099 ± 0.001
Zn/Ag	1.530	1.505 ± 0.002

Tabella 1: Confronto tra fem misurate ed attese

I valori di fem misurati per le tre diverse pile sono tutte in accordo con la teoria entro, al più, 3 deviazioni standard. Eccezione vien fatta per la cella Ag/Zn, in cui si nota una discrepanza di 25 mV con il valore di tensione atteso; ciò è attribuibile almeno in parte al risciacquo non del tutto efficace del ponte salino, che quindi potrebbe aver trasferito degli ioni da una soluzione all'altra, alterando quindi la composizione della cella. Abbiamo notato l'importanza di una corretta pulizia del ponte solamente in un secondo momento a causa di una discrepanza di fem dell'ordine di qualche decina di mV tra prima e dopo il risciacquo del ponte. Un ulteriore fattore di incertezza sono le imprecisioni nella quantificazione dei volumi, portando ciò a concentrazioni leggermente diverse da quanto riportato nominalmente.

Ricaviamo ora un modello teorico con cui confrontare i valori di tensione misurati per la pila Daniell al variare della concentrazione di ioni Cu^{2+} , eseguendo un fit lineare dei valori di tensione contro il logaritmo delle concentrazioni di Cu^{2+} ; i risultati sono riportati in Figura 1.

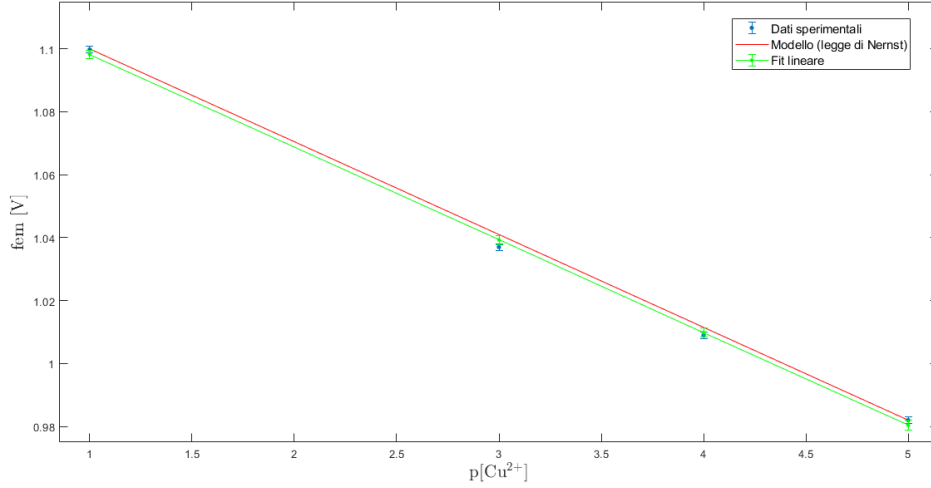


Figura 1: fem misurata ed attesa per la pila Daniell al variare di [Cu²⁺]

Possiamo notare dal grafico come i risultati sperimentali siano compatibili, al più entro 2σ , con i valori attesi. Inoltre troviamo una conferma della linearità della dipendenza della fem da $p[\text{Cu}^{2+}]$ con il test del *chi-quadro*, il quale ci restituisce un valore ridotto di $\chi_r^2 = 1.03$.

Per quanto riguarda la pila a concentrazione di Cu, misuriamo una $fem = (48.20 \pm 0.005)$ mV, contro un valore atteso di 59.20 mV. Individuiamo nelle osservazioni esposte prima le ragioni della discrepanza.

Dopo l'aggiunta di 4 gocce di NH_3 misuriamo una variazione che porta la fem a circa 55 mV. La variazione che si osserva aggiungendo poche gocce di NH_3 è attribuibile alla formazione di rame diidrossido, $\text{Cu}(\text{OH})_2$. A causa del comportamento basico dell'ammoniaca, questa libera ioni NH_4^+ e OH^- ; questi ultimi si legano agli ioni di rame a formare appunto diidrossido di rame, composto insolubile che quindi, precipitando, sottrae ioni Cu^{2+} alla soluzione. Questo comporta una diminuzione della concentrazione nella pila, perciò all'anodo non avremo più 10^{-3} M di Cu^{2+} , ma un valore leggermente minore, che quindi, secondo la legge di Nernst, porterà ad un aumento della fem totale generata. Dai nostri valori di tensione misurati possiamo anche ricavare una stima approssimativa della variazione di concentrazione. Ponendo $\Delta V = (55 - 48.2)$ mV = 6.8 mV, se chiamiamo x la concentrazione di Cu^{2+} dopo l'aggiunta di poche gocce di ammoniaca, otteniamo dalla legge di Nernst

$$\Delta V = -30 \text{ mV} \left[\log\left(\frac{x}{0.1}\right) - \log\left(\frac{10^{-3}}{0.1}\right) \right] = -30 \text{ mV} \log(1000 x)$$

e quindi

$$x = \frac{\exp\left(-\frac{6.8}{30}\right)}{1000} \text{ M} = 7.97 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

che risulta appunto di poco minore rispetto a quella iniziale.

4 Conclusioni

I valori di fem misurati per le tre diverse pile (Tabella 1) sono tutte in accordo con la teoria, fatta eccezione per la cella Ag/Zn, in cui si nota una discrepanza di 25 mV col valore di tensione atteso, le cause a cui si può attribuire ciò sono il risciacquo non del tutto efficace del ponte salino. Un ulteriore fattore di incertezza potrebbero essere sistematicità del tipo di concentrazioni leggermente diverse da quanto riportato nominalmente. A meno di questi errori sperimentali tuttavia, abbiamo verificato il funzionamento di celle galvaniche, anche a concentrazione, e la legge di Nernst che ne governa il comportamento.