



Come si costruisce una pila Daniell

Materiale occorrente:

- due matracci da 500 ml;
- tre becher da 250 ml;
- un tubo di vetro a «U»;
- una lamina di rame;
- una lamina di zinco;
- cavi elettrici muniti di pinze a coccodrillo;
- un voltmetro.

Reattivi:

- solfato di zinco eptaidrato ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)  solido RPE; Indicazioni di pericolo: H302; H318; H410. Consigli di prudenza di prevenzione: P270; P273; P280. Consigli di prudenza di reazione: P305+P351+P338; P310;
- solfato rameico pentaidrato ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)  solido RPE; Indicazioni di pericolo: H302; H318; H410. Consigli di prudenza di prevenzione: P273; P280. Consigli di prudenza di reazione: P301+P312; P305+P351+P338; P337;
- cloruro di potassio (KCl);
- acqua distillata.

Potenziali pericoli:

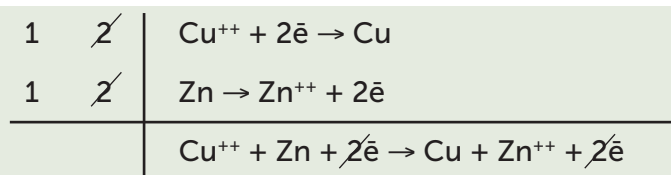
- **vista la pericolosità dei reattivi lavorare sotto cappa, indossando i dispositivi di sicurezza!**

Principio

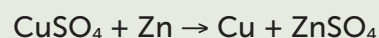
Costruendo una macchina termodinamica, chiamata **pila**, «costringiamo» gli elettroni prodotti da una reazione di ossidoriduzione a percorrere i conduttori di un circuito elettrico producendo forza elettromotrice. La pila Daniell rappresenta un esempio semplice di pila. È composta da:

- una barretta di rame (**Cu**) immersa in una soluzione azzurra a concentrazione uno molare (**1 M**) di solfato di rame pentaidrato ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$);
- una barretta di zinco (**Zn**) in una soluzione incolore a concentrazione uno molare (**1M**) di solfato di zinco (ZnSO_4);
- un ponte salino;
- dei cavetti conduttori muniti di pinze a coccodrillo;
- un voltmetro.

Le semireazioni della redox coinvolte sono:



La reazione finale è:



Lo zinco, passando in soluzione, diviene ione zinco (Zn^{++}) e libera due elettroni che attraversano tutto il circuito arrivando nella soluzione di solfato di rame (Cu^{++}), riducendolo a rame metallico (**Cu**). Il ponte salino, che ha la funzione di collegare elettroliticamente le due soluzioni impedendo il loro mescolamento, libera due ioni potassio (**K**) per ogni ione rame (Cu^{++}) che dalla soluzione

COME SI COSTRUISCE UNA PILA DANIELL

passa sull'elettrodo di rame, e due ioni cloruro (Cl^-) per ogni ione zinco (Zn^{++}) che passa dalla barretta di zinco alla soluzione. Senza il ponte salino la pila Daniell non può funzionare.

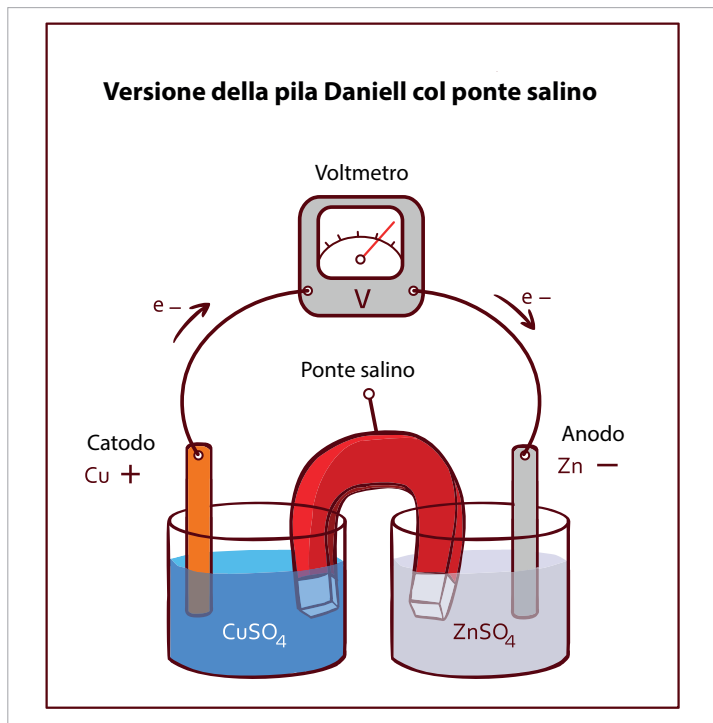


FIGURA 1 Schema della pila Daniell



FIGURA 2 La pila Daniell

Metodica

Si preparano due soluzioni 1 molare di solfato di zinco (ZnSO_4) e di solfato di rame pentaidrato ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) (FIGURA 3):

- la soluzione di solfato di zinco (ZnSO_4) si prepara pesando con una bilancia tecnica 80,72 grammi del sale, che si sciolgono poi con il minimo volume di acqua e si portano a volume in un matraccio da 500 ml;
- la soluzione di solfato di rame pentaidrato ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) si prepara pesando con una bilancia tecnica 124,84 grammi del sale, che si sciolgono poi con il minimo volume di acqua e si portano a volume in un matraccio da 500 ml.

Attenzione: per evitare l'errore di parallasse allineare gli occhi alla tacca del matraccio abbassandosi col corpo, col matraccio fermo sul bancone del laboratorio! Per una migliore riuscita dell'operazione aggiungere le ultime aliquote di acqua distillata con il contagocce!



FIGURA 3 Le due soluzioni



FIGURA 4 Le due soluzioni con i relativi elettrodi



FIGURA 5 Costruzione del ponte salino

Successivamente si prepara una soluzione satura di cloruro di potassio (**KCl**) sciogliendo in un becher, con 100 millilitri di acqua distillata, tanto sale fino a che non si nota il corpo di fondo, cioè fino a che il solvente (l'acqua) non riesce più a sciogliere il sale. Si pone il becher con la soluzione satura di cloruro di potassio su un mantello riscaldante e si porta all'ebollizione. Quando la soluzione comincia a bollire si aggiungono 10 grammi di gel di agar in polvere, mescolando energicamente a caldo finché non si ottiene un miscuglio ben disperso.

La soluzione salina di gel di agar si versa a caldo in un tubo di vetro a «U» e si lascia raffreddare (**FIGURA 5**).

Una volta preparato il ponte salino si preparano gli elettrodi metallici di rame e zinco. Si saldano ai vertici delle barrette metalliche i conduttori in rame. A questo punto tutte le parti della pila Daniell sono pronte; la fase successiva è quella del loro assemblaggio, che si effettua immergendo gli elettrodi metallici di rame e zinco rispettivamente nelle soluzioni uno molari di ione rameico (**Cu⁺⁺**) e ione zinco (**Zn⁺⁺**). I capi dei conduttori collegati agli elettrodi (rosso per il rame nero per lo zinco) vengono collegati con gli appositi spinnotti a un voltmetro digitale. Si collegano elettroliticamente le due soluzioni immergendo i capi del ponte salino nelle due soluzioni (**FIGURA 6**).



FIGURA 6 La pila Daniell

A questo punto si aspetta la stabilizzazione, sul display del voltmetro, del valore della forza elettromotrice della pila. Come si evince dalla **figura 6** la forza elettromotrice della pila da noi costruita corrisponde sperimentalmente a 1,091 volt. Calcoliamo adesso il valore teorico relativo alla pila Daniell rame-zinco.

Calcoli

Per calcolare la forza elettromotrice (**f.e.m.**) di una pila applichiamo la seguente formula che deriva dall'equazione di Nerst:

$$E_{\text{pila}} = E^{+} - E^{-}$$

dove **E⁺** è il potenziale dell'elettrodo positivo dove avviene la riduzione (**il rame**) e **E⁻** il potenziale dell'elettrodo negativo dove avviene l'ossidazione (**lo zinco**). Essendo però le concentrazioni delle soluzioni 1 molari, i potenziali dei singoli elettrodi sono uguali ai potenziali standard, ovvero quei potenziali misurati alla temperatura di 25°C, alla pressione di 1 atm, con concentrazioni molari unitarie (1M). La relazione di cui sopra diviene:

$$E_{\text{pila}} = E^{\circ}\text{Cu} - E^{\circ}\text{Zn} = 0,34 - (-0,76) = 1,10 \text{ V}$$

Come possiamo notare la differenza tra il valore sperimentale e quello teorico è di soli 9 millesimi: un dato accettabile.

Le pile di tipo Daniell si possono costruire non solo con elettrodi di rame e zinco, ma anche con altri tipi di elettrodi: per questo motivo riportiamo di seguito una tabella con alcuni potenziali standard di riduzione, così chiunque lo volesse potrebbe produrre una pila con altri tipi di elettrodi.

TABELLA 1 Potenziali standard di riduzione (E°)	
Reazione di riduzione	Potenziale standard (E°) in volt
$F_2 + 2e^- \rightarrow 2F^-$	2,870
$Co^{3+} + 1e^- \rightarrow Co^{2+}$	1,800
$Cl_2 + 2e^- \rightarrow 2Cl^-$	1,359
$Br_2 + 2e^- \rightarrow 2Br^-$	1,080
$Hg^{++} + 2e^- \rightarrow Hg$	0,854
$Ag^+ + 1e^- \rightarrow Ag$	0,799
$Fe^{3+} + 1e^- \rightarrow Fe^{2+}$	0,771
$Cu^+ + 1e^- \rightarrow Cu$	0,521
$Cu^{++} + 2e^- \rightarrow Cu$	0,340
$Sn^{4+} + 2e^- \rightarrow Sn^{++}$	0,154
$Cu^{++} + 1e^- \rightarrow Cu^+$	0,153
$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$	0,000
$Pb^{++} + 2e^- \rightarrow Pb$	-0,126
$Sn^{++} + 2e^- \rightarrow Sn$	-0,136
$Co^{2+} + 2e^- \rightarrow Co$	-0,277
$Fe^{++} + 2e^- \rightarrow Fe$	-0,440
$Zn^{++} + 2e^- \rightarrow Zn$	-0,760
$Al^{3+} + 3e^- \rightarrow Al$	-1,660
$Li^+ + 1e^- \rightarrow Li$	-3,040