

Eduardo Saja

Christian Onorati

Classe 4[^]D

Liceo Scientifico L. Da Vinci

09-03-2016

I PARTE: COSTRUZIONE DI UNA PILA DANIELL

SCOPO

Riuscire a realizzare una pila Daniell e verificare così le reazioni di ossidazione-riduzione.

MATERIALE

- Becher = Contenitore utilizzato per contenere la soluzione di acqua e succo di limone.
- Acqua = È stata presa dal rubinetto e poi è stata versata nel becher.
- Limone = Questo agrume è stato spremuto e il succo ottenuto è stato immesso nell'acqua per i suoi acidi (acido citrico ed acido malico).
- Lamina di zinco
- Lamina di ferro
- Lamina di rame
- Lamina di alluminio
- Supporto lamine = Strumento usato per sorreggere le lamine precedentemente elencate che fungevano da elettrodi.
- Cavetti = Sono stati utilizzati per



Supporto con lamine di zinco e di rame



Lamine di ferro e di alluminio

- collegare il voltmetro con gli elettrodi.
- Voltmetro = Dispositivo impiegato per rilevare il passaggio di corrente nel circuito elettrico.
- Basetta = Strumento adoperato per collegare una lampadina al circuito.
- Lampadina = Dispositivo usato per mostrare che nel circuito passi corrente elettrica.
- Prese a coccodrillo = Prese adoperate per collegare tra loro 4 pile Daniell.

PREMESSE TEORICHE

- Reazioni di ossido-riduzione = Sono quelle reazioni in cui è presente uno scambio di elettroni tra due specie chimiche; una specie subisce una reazione di ossidazione, l'altra subisce una reazione di riduzione. In una reazione di ossidazione un elemento perde uno o più elettroni e il suo numero di ossidazione aumenta. In una reazione di riduzione un elemento acquista uno o più elettroni e il suo numero di ossidazione si riduce.
- Luigi Galvani = Fu un fisico italiano (Bologna, 1737 – Bologna, 1798) che scoprì la cella elettrochimica e il galvanometro.
- Alessandro Volta = Scienziato italiano (Como, 1745 – Como, 1827) che compì studi sull'elettrostatica e sui gas. Egli inventò vari strumenti utili per i suoi studi: l'elettroforo perpetuo, che costituisce la prima macchina elettrostatica a induzione, l'elettroscopio condensatore, la cui grande sensibilità permetterà a Volta di rivelare i deboli fenomeni di elettrizzazione per contatto di metalli diversi, e l'elettrometro assoluto, che portò lo scienziato ad accurate misure della forza elettrica.
- Conduttori di 1^a specie = Sono i conduttori che rispettano la 2^a legge di Volta. Appartengono a questa classe metalli e semiconduttori. Il passaggio di corrente è dovuto agli elettroni (e alle lacune nei semiconduttori).
- Conduttori di 2^a specie = Sono i conduttori che non seguono la 2^a

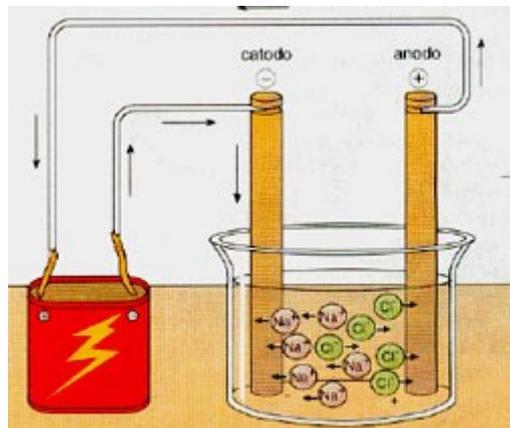


Volta illustra la sua pila a Napoleone

legge di Volta. Fanno parte di questa specie le soluzioni di acidi, basi e sali. Il passaggio di corrente è dovuto agli ioni.

- 1^a legge di Volta = Collegando gli estremi di una catena composta da metalli differenti alla stessa temperatura si stabilisce una differenza di potenziale caratteristica della natura dei metalli (effetto Volta).
- 2^a legge di Volta = In una catena di conduttori metallici diversi tra loro e posti alla stessa temperatura, la differenza di potenziale tra i due metalli estremi è la stessa che si avrebbe se essi fossero a contatto diretto.
- 3^a legge di Volta = Tra due metalli della stessa natura si ha un'alta differenza di potenziale se essi sono gli estremi di una catena di conduttori della quale fanno parte due metalli diversi con interposto un conduttore di seconda classe.

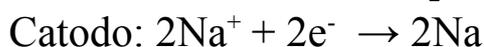
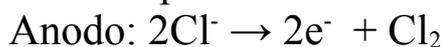
- Elettrolisi = L'elettrolisi è un processo che utilizza energia elettrica per fare avvenire reazioni redox naturalmente spontanee in senso contrario. Poiché al catodo avviene sempre la riduzione mentre all'anodo avviene sempre l'ossidazione, nelle celle elettrolitiche il catodo è il polo negativo (-) mentre l'anodo è il polo positivo (+).



Elettrolisi del cloruro di sodio

Avviene quando nella soluzione passa un elettrolita.

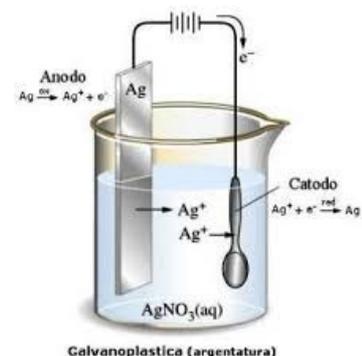
Un esempio di elettrolisi è quella del cloruro di sodio (NaCl):



Alla fine della reazione di ossido-riduzione si deposita sodio metallico e si libera cloro gassoso.

- Galvanostegia = È un procedimento grazie al quale si riesce a ricoprire di un sottile spessore metallico (0,01 mm) metalli nobili o passivabili.

Ad esempio si può ricoprire d'argento un anello d'acciaio immergendolo in una soluzione dove è stato disciolto un sale contenente argento (come AgNO_3) e ponendo al catodo l'anello e all'anodo una lamina d'argento.



Galvanoplastica (argentatura)

Si accende il circuito e dopo un certo lasso di tempo l'anello d'acciaco sarà ricoperto dall'argento. Questo procedimento è usato per ricoprire d'oro, di nichel o di rame oggetti metallici. Prima di ricoprire l'oggetto, questo deve essere sottoposto a decapaggio, un procedimento con cui si pulisce la superficie del corpo.

- Micheal Faraday = È stato un fisico e chimico britannico (Southwark, 1791- Hampton Court). Egli ha studiato l'elettrolisi e il diamagnetismo.
- 1ª legge di Faraday = La massa di sostanza ridotta al catodo o ossidata all'anodo è proporzionale alla quantità di carica Q che è passata attraverso la cella.

$$M \propto \frac{A}{z}$$

M = Massa ridotta o ossidata

A = Massa di ogni singola molecola

z = È il numero di elettroni di valenza

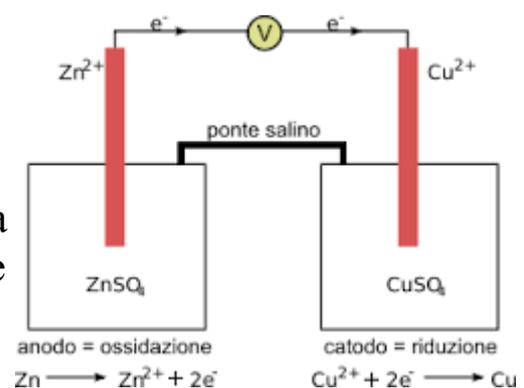
- 2ª legge di Faraday = La stessa quantità di carica elettrica fatta passare in soluzioni di elettroliti diversi scarica un ugual numero di equivalenti elettrochimici. La quantità di carica necessaria per la scarica di 1 g equivalente, cioè una quantità in g numericamente uguale al peso equivalente di una sostanza, è pari ad 1 Faraday, ovvero a circa 96500 Coulomb.

$$Q = n \times z \times e$$

n = È il numero di atomi

e = Carica di un elettrone

- Pila = La pila o cella galvanica è un dispositivo mediante il quale è possibile trasformare l'energia chimica che si libera nel corso di una reazione di ossidoriduzione in energia elettrica. Il nome è dovuto al fatto che Volta che creò la prima pila della storia impilò una serie di dischetti di zinco e di rame, da cui deriva il nome.



Ogni pila ha 2 elettrodi, uno positivo detto anodo e uno negativo detto catodo; il primo ha la capacità di attrarre anioni (-), il secondo attira cationi (+). All'anodo avvengono reazioni di ossidazione, al catodo reazioni di riduzione.

La reazione di ossido-riduzione per via elettrochimica può avvenire

solo se è possibile riequilibrare continuamente lo sbilanciamento delle cariche causato dal trasferimento di elettroni da una semipila all'altra.

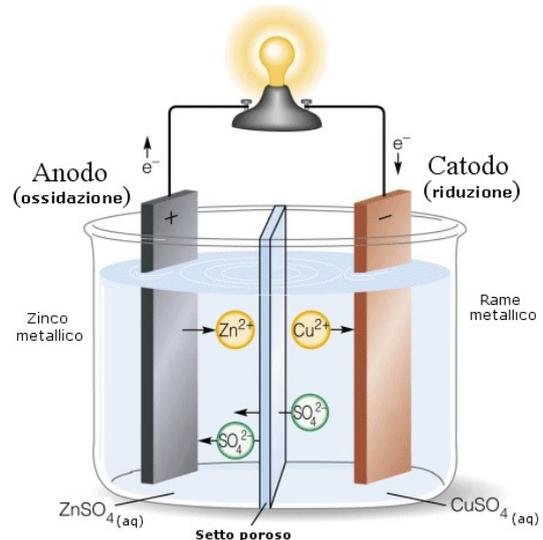
Per assicurare ciò è sufficiente collegare le due soluzioni con un serbatoio di ioni, positivi e negativi, che non partecipino però ai processi di ossido-riduzione.

Un dispositivo di questo tipo è chiamato ponte salino ed è costituito da un tubo di vetro a forma di U rovesciata, riempito di una soluzione salina concentrata (KCl, KNO₃, Na₂SO₄ ecc.) e recante setti porosi alle estremità che vengono immerse nelle due soluzioni.

Oppure si può usare un setto poroso che divide la soluzione in un contenitore cilindrico; i setti porosi

sono solitamente dei diaframmi costituiti di polvere di vetro, ma possono essere formati anche da cotone o da carta assorbente ben compressi. I setti possiedono pori sufficientemente grandi da permettere il libero passaggio da una soluzione all'altra delle molecole di solvente e dei soluti, ma sufficientemente piccoli da rendere lentissimo un eventuale mescolamento diretto delle soluzioni.

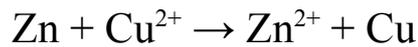
La forza elettromotrice (f.e.m.) di una pila è la differenza di potenziale tra il polo positivo e il polo negativo.



$$\text{f.e.m.} = \Delta E^{\circ} = E^{\circ}_{\text{Catodo}} - E^{\circ}_{\text{Anodo}}$$

- John Frederic Daniell = È stato un chimico e meteorologo (Londra, 1790 – Londra 1845) che ha creato una pila impiegata come generatore di corrente elettrica.
- Pila Daniell = Le celle galvaniche dette anche pile sono dispositivi capaci di sfruttare reazioni di ossido-riduzione spontanee per trasformare energia chimica di legame in energia elettrica. Se si immerge una lamina di zinco all'interno di una soluzione contenente ioni Cu²⁺, si può osservare l'ossidazione dello zinco a Zn²⁺ e la contemporanea riduzione degli ioni Cu²⁺ a rame metallico.

Avviene questa reazione:

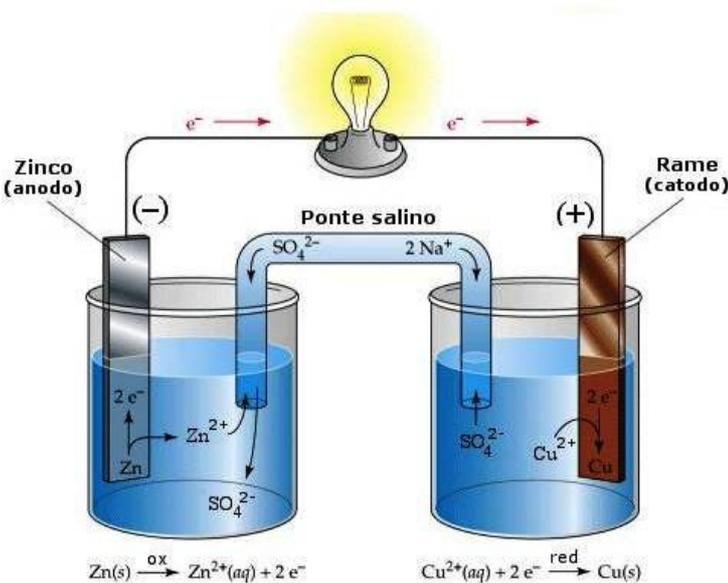


Se si separano le 2 semireazioni di ossidazione o di riduzione come prima spiegato con un ponte salino o un setto poroso si ottiene energia elettrica:

Semireazione di ossidazione: $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$

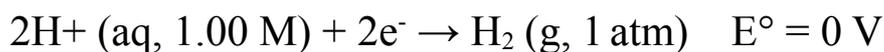
Semireazione di riduzione: $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$

Ora si immergono 2
lamine di zinco in una
soluzione di acido
solfurico (H_2SO_4) in 2
becher diversi,
contenenti entrambi
acido solforico e li si
collegano con un
ponte salino.
L'acido solforico può
essere sostituito da
altri elettroliti forti.



- Polarizzazione di una pila = In una pila è più comodo usare un solo recipiente contenente acido solforico, tuttavia la pila è soggetta a un fenomeno detto polarizzazione: sulla lamina di rame durante le reazioni di ossido-riduzione si forma una cintura di idrogeno (H_2) e fermano il passaggio di elettroni, quindi la pila si scarica. Si ritarda lo scaricamento della pila con un setto poroso che filtra il passaggio di idrogeno. La pila si scarica quando si consuma la lamina di zinco.
- Corrente continua = Si definisce corrente continua o stazionaria una corrente che fluisce in un'unica direzione del conduttore, con intensità costante.
- Potenziale di riduzione standard = È la differenza di potenziale associata a una reazione di riduzione che avviene a un elettrodo

quando tutti i soluti hanno concentrazioni 1 M e tutti i gas sono a 1 atm. Come elettrodo standard si è utilizzato quello a idrogeno:



$$E^\circ_{\text{cell}} = E^\circ_{\text{catodo}} - E^\circ_{\text{anodo}} \quad T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$$

Per le reazioni di ossido-riduzione che non rispettano queste condizioni si adopera l'equazione di Nerst.

SVOLGIMENTO

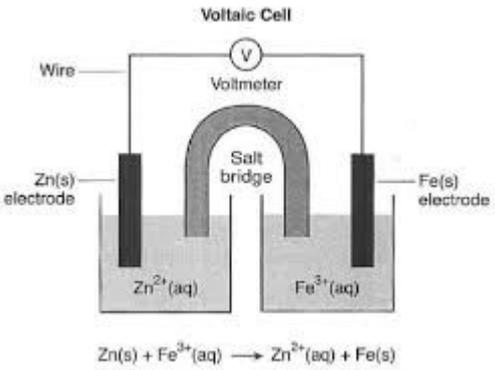
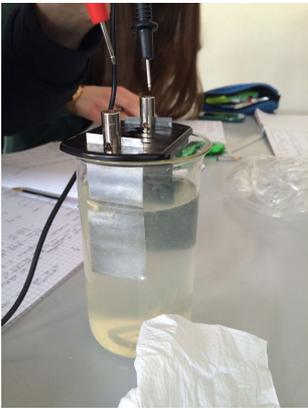
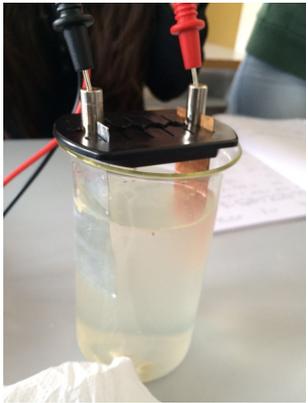
1. Riempire il becher con dell'acqua.
2. Spremere il limone e versare il succo nel becher.
3. Mettere sul supporto 2 lamine ed evitare che esse si tocchino.
4. Montare il supporto sopra il becher e collegare le lamine con gli elettrodi del voltmetro.
5. Verificare con il voltmetro la differenza di potenziale tra i 2 elettrodi.
6. Ripetere dal punto 3. in poi per ogni coppia di lamine.
7. Dopo aver trovato questi valori unire le celle galvaniche con la coppia rame-zinco in serie con i cavetti e collegarla alla basetta.
8. Porre sulla basetta una lampadina.

N.B. Bisogna collegare il catodo di una cella galvanica con l'anodo di quella successiva e la basetta deve essere allacciata a un anodo e a un catodo per il corretto funzionamento del circuito.

RACCOLTA ED ELABORAZIONE DATI

Prima di descrivere l'esperienza bisogna notare che la pila costruita da noi in laboratorio era diversa da quella inventata da Daniell poichè non era costituita da due semicelle, ma il principio era identico e il funzionamento è simile a quello di una pila Daniell.

Nella seguente sono elencate le varie coppie di lamine con le relative differenze di potenziale e le relative immagini.

Catodo (-)	Anodo (+)	ΔV (V)	Immagine
Zn	Cu	0,935	
Zn	Fe	0,425	 <p style="text-align: center;"> $Zn(s) + Fe^{3+}(aq) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + Fe(s)$ </p>
Zn	Al	0,480	
Al	Cu	0,430	

Fe	Cu	0,510	
Fe	Al	0,030	

Il fondoscala del voltmetro era pari a 1 V e la sua sensibilità era in millesimi di Volt.

Osservando i vari voltaggi di ogni coppia di lamina si può notare quasi subito che la migliore coppia sia quella formata da zinco (Zn) e da rame (Cu). Infatti anche Alessandro Volta nel realizzare la sua pila formata da dischetti di rame e zinco con interposti spugne acidulate impiegò questa coppia di conduttori di 1^a specie. Anche John Frederic Daniell adoperò questa coppia di metalli nel costruire la sua pila.

Dopo questa parte dell'esperimento sono state collegate in serie le pile Daniell con la coppia rame-zinco. Sfortunatamente dopo aver allacciato al circuito la basetta e la lampadina, quest'ultima non si è accesa. Probabilmente la resistenza nei cavetti era talmente alta da evitare l'accensione della pila, infatti collegando gli elettrodi finali della serie di celle con il voltmetro è stata misurata una differenza di potenziale di circa 3 V, che dovrebbe essere sufficiente per accendere la lampadina.



Si può osservare che il voltaggio delle pile in serie era pari a quasi 4 volte il valore da noi ottenuto (parte della differenza di potenziale si è disperso a causa della resistenza dei cavetti).

CONCLUSIONI

I valori ottenuti confermano la realizzazione di una pila, infatti con tutte le coppie di lamine il voltmetro ha registrato una differenza di potenziale. La scelta di Daniell di lavorare con elettrodi di rame e zinco è avvalorata dalla differenza di potenziale ottenuta nel nostro esperimento ($\Delta V = 0,935 \text{ V}$) che era la maggiore. Il potenziale minore ottenuto era quello tra alluminio e ferro ($\Delta V = 0,030 \text{ V}$). Comunque in ogni misurazione bisogna tener conto di errori con conseguenze sui valori trovati.

Anche se la lampadina non si è accesa la differenza di potenziale delle pile Daniell in serie era di circa 3 V.

FONTI

- <http://www.fmboschetto.it/>
- <http://www.chimica-online.it/>
- <http://alessandrovolta.it/>
- <http://lnx.didascienze.org/>
- <http://www.chimica.unipd.it/>
- <http://takimika.liceofoscarini.it/>
- <http://www.chimicamo.org/>
- <http://www.larapedia.com/>
- <http://www.webalice.it/>

II PARTE:

VERIFICA DELL'ELETTROLISI

SCOPO

Attraverso varie sostanze verificare se esse si dissociano e permettano il passaggio di corrente elettrica.

MATERIALE

- Trasformatore = Strumento utilizzato per aumentare o abbassare la differenza potenziale in un circuito elettrico.
- Ponte a diodi = Dispositivo che serve per trasformare la corrente da alternata a continua. Ciò comporta una diminuzione del voltaggio del circuito.
- Cavetti rossi e neri = Cavi usati per collegare tra loro i vari componenti del circuito.
- Lamina di rame = Impiegata come elettrodo (anodo).
- Carta stagnola = Utilizzata come elettrodo (catodo).
- Becher
- Bustina di zucchero
- Acqua
- Sale da cucina (NaCl)
- Solfato di rame (CuSO_4)
- Fazzoletto

PREMESSE TEORICHE

- Corrente elettrica = È il flusso di cariche elettriche in un materiale. Per convenzione, il verso positivo della corrente elettrica è quello in cui si muovono le cariche positive, perciò la corrente procede dai punti a potenziale maggiore verso quelli a potenziale minore. Nei conduttori metallici, in cui si muovono solo gli elettroni, il loro verso quindi è contrario al verso convenzionale della corrente. La corrente

elettrica per passare in un corpo ha bisogno di trovare elettroni di valenza che necessitano di una bassa energia di ionizzazione o ioni.

- Legame covalente = È un legame forte che unisce tra loro i vari atomi di un corpo, che condividono i loro elettroni per raggiungere la stabilità elettronica. Gli elettroni di valenza di questo legame necessitano di un'alta energia di ionizzazione, dunque i corpi con questo tipo di legame di solito sono cattivi conduttori di corrente elettrica.
- Legame ionico = Legame più debole di quello covalente, permette il passaggio della corrente elettrica infatti questo legame è fatto da ioni, particelle che si caricano positivamente o negativamente e sono buoni conduttori.
- Legame metallico = Fu scoperto da Enrico Fermi ed è legame con una forza minore di quello covalente. In genere gli elettroni di valenza sono pochi e formano una specie di nube ("gas di elettroni di Fermi").
- Enrico Fermi = Fisico italiano (Roma, 1901 – Chicago, 1954) che ha compiuto vari studi sulla meccanica quantistica e sulla fisica nucleare.
- Elettrolita = Sono elettroliti tutte le sostanze che, disciolte in acqua, si dissociano in maniera più o meno elevata, in ioni di carica opposta. Le sostanze che non si dissociano in ioni sono non elettroliti.

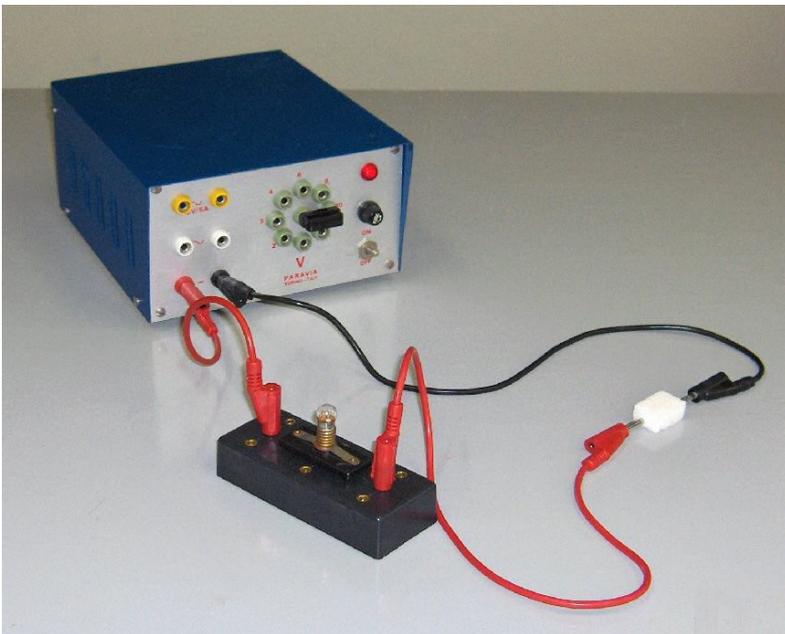
SVOLGIMENTO

1. Allacciare il trasformatore alla corrente elettrica.
2. Collegare il trasformatore con il ponte a diodi.
3. Montare come elettrodi la lamina di rame (anodo) e la carta stagnola (catodo).
4. Versare lo zucchero della bustina sul fazzoletto e mettere a contatto il circuito acceso con lo zucchero.
5. Riempire il becher con dell'acqua e collegare la carta stagnola e la lamina di rame al ponte a diodi e poi immergerli nell'acqua senza farli toccare.
6. Mettere lo zucchero nell'acqua.

7. Cambiare l'acqua del becher.
8. Collegare il circuito con il sale.
9. Versare il sale nel becher e allacciare gli elettrodi al circuito.
10. Mettere in contatto il circuito con il solfato di rame sul fazzoletto.
11. Cambiare l'acqua del becher e versare il solfato di rame nel becher.

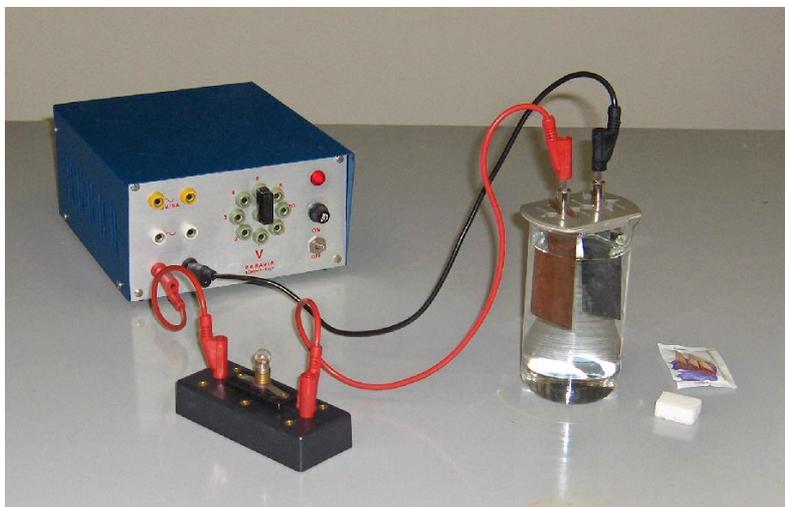
OSSERVAZIONI

L'acqua nel becher senza niente disciolto dentro non conduce elettricità, visto che la lampadina non si illumina.



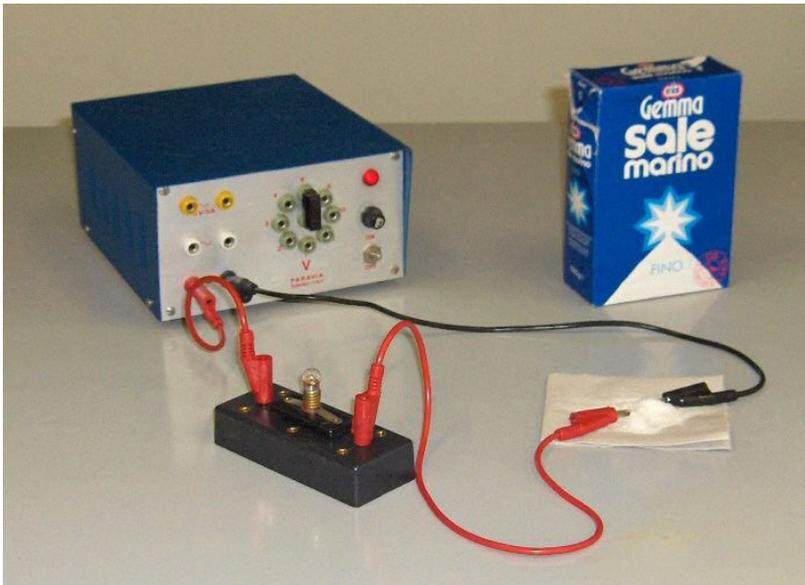
Si può notare che la lampadina non si è accesa, infatti la zolletta di zucchero non permette il passaggio di corrente elettrica.

Lo zucchero è composto di legami covalenti che sono cattivi conduttori.

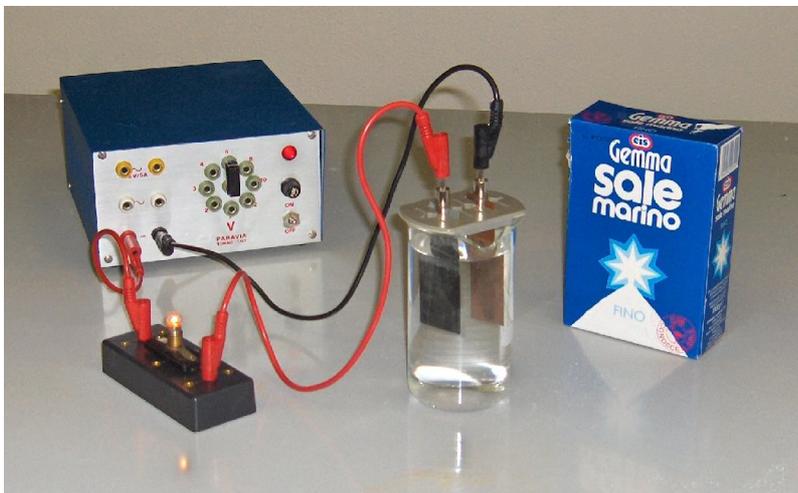


In questa immagine di fianco si vede che la lampadina non si accende, anche se lo zucchero possa sciogliersi in acqua.

Si può osservare che lo zucchero si è depositato sul fondo del becher.



Si può osservare che il sale solido non conduce elettricità, infatti la lampadina non si accende.



Si vede che la maggior parte del sale si è sciolta in acqua, tranne una parte che è sul fondo.

Questa soluzione conduce corrente elettrica visto che la lampadina è accesa.

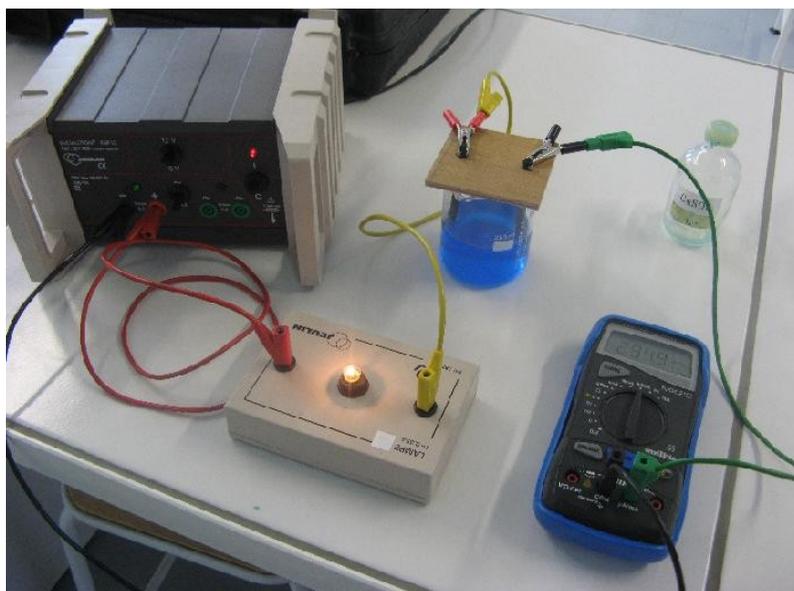
Il sale si dissocia in:



mentre l'acqua si dissocia in:



Sfortunatamente non vi sono foto che mostrino come il solfato di rame non conduca elettricità allo stato solido.



In questa foto si vede che il solfato di rame si sia disciolto e conduca corrente elettrica, infatti la lampadina si accende.

Il solfato di rame si dissocia in:



mentre l'acqua si dissocia in:



CONCLUSIONI

A fine esperimento si è capito che lo zucchero non è un elettrolita, mentre lo sono il sale e il solfato di rame.

Questo dimostra che il legame covalente impedisce il passaggio di corrente elettrica, mentre quello ionico e quello metallico conducono elettricità.

L'acqua con pochi sali disciolti all'interno o distillata non conduce elettricità infatti l'autoionizzazione dell'acqua avviene rarissimamente, dunque l'acqua ha bisogno di ioni di sali per condurre corrente elettrica.

Dalla prima parte si comprende che lo zucchero come la maggior parte dei composti organici non permetta il passaggio di corrente. Inoltre dalla seconda immagine si vede che lo zucchero non riesce a sciogliersi in acqua e quindi non è un elettrolita. Lo zucchero rappresenta i corpi con legami covalenti che sono in genere cattivi conduttori.

Il sale da cucina è un sale ed è un elettrolita forte, infatti come la maggior parte dei sali si dissocia completamente in acqua. Il sale si dissocia in ioni Na^+ e ioni Cl^- . Il sale solido non conduceva perché gli ioni erano confinati nel reticolo cristallino.

Il solfato di rame è un elettrolita forte e si dissocia completamente in ioni Cu^{2+} e in ioni SO_4^{2-} . Il solfato di rame è un sale e conduce elettricità. Gli ioni del solfato di rame solido non erano liberi di muoversi e quindi non conducevano.

In conclusione gli ioni di un corpo per condurre energia elettrica hanno bisogno di potersi muovere nel corpo, quindi gli ioni devono essere in una soluzione o in un gas dove le energie di legame sono minori che in un solido. La maggior parte dei sali sono elettroliti forti perché si dissociano completamente in acqua e conducono elettricità.

FONTI

- <http://www.fmboschetto.it/>
- <http://physique.chimie.29.free.fr/>

III PARTE: LA STORIA DELLE PILE

INTRODUZIONE

Nella sua definizione più generale, una pila è un dispositivo che converte energia chimica in energia elettrica, utilizzata tipicamente come generatore di corrente o generatore di tensione per l'alimentazione di circuiti e dispositivi elettrici. Le pile propriamente dette, quelle non ricaricabili, sono chiamate batterie primarie, mentre quelle ricaricabili prendono il nome di batterie secondarie.

Il funzionamento di una pila si basa sulla reazione di ossido-riduzione che avviene al suo interno, per cui una determinata sostanza subisce un processo di ossidazione e perde elettroni, mentre un'altra sostanza subisce un processo di riduzione e acquista elettroni.

PILA DI BAGHDAD

Nel 1936 un archeologo tedesco König trovò un'anfora ricoperta dove all'interno vi era un cilindro di rame con una sbarra di ferro ossidata dentro di esso. Questo reperto ha destato molto stupore nella comunità scientifica internazionale, il fatto che i popoli mesopotamici fossero in grado di produrre corrente elettrica a partire da una pila. L'ipotesi è stata smentita più volte da vari esperti, tuttavia la risposta non è totalmente certa.

LA PILA VOLTAICA

Prima di Volta Luigi Galvani scoprì l'energia animale grazie a delle rane morte.

Questa idea fu confutata da Volta che lo dimostrò con 3 esperienze espresse dalle sue 3 leggi.

La pila di Alessandro Volta fu il primo sistema per generare elettricità con una corrente costante nel tempo. Il nome



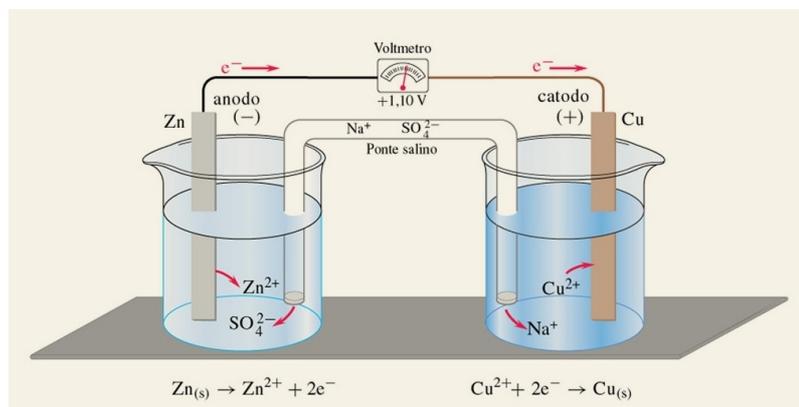
*Volta presenta la pila a
Napoleone*

deriva dal fatto che i dischi metallici che la facevano funzionare erano impilati uno sull'altro. Nel sistema, ogni disco crea una differenza di potenziale tra il metallo e la soluzione, nel caso dello zinco e del rame è il primo ad assumere il potenziale più negativo. Questo squilibrio permette il passaggio di una corrente elettrica dal rame allo zinco quando i due elettrodi sono collegati da un filo conduttore. Una volta disposti i dischetti e il panno umido sul supporto, è possibile creare una differenza di potenziale collegando il primo e l'ultimo dischetto della colonna con due fili di rame, producendo di conseguenza il passaggio di corrente. Ciò è permesso dalla differenza di potenziale creata dai due metalli, a sua volta provocata dalle reazioni chimiche alle quali partecipa anche il panno umido.

Tra i tanti riconoscimenti che ricevette negli anni successivi alla sua invenzione ce ne furono anche di politici, come la nomina a senatore del Regno d'Italia da parte di Napoleone nel 1809.

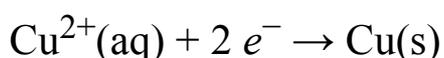
LA PILA DANIELL

Nel 1836, John Frederic Daniell elaborò una pila, chiamata pila Daniell, sfruttando il prototipo inventato da Volta. La cella è costituita da un semicella: una con dentro immerso una barretta di zinco (anodo) e una dove

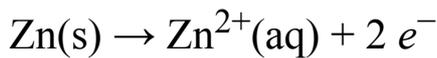


c'è una barretta di rame (catodo). Le 2 semicelle sono riempite con soluzione di solfato di rame ($CuSO_4$).

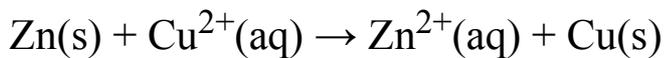
Catodo e anodo sono collegati tra loro attraverso un tubo (ponte salino) riempito da una soluzione satura di nitrato di potassio. Alla chiusura del circuito esterno con un conduttore, al catodo avviene la semireazione di riduzione:



per cui ioni Cu^{2+} scompaiono dalla soluzione e si depositano come metallo sulla lamina. All'anodo avviene la semireazione di ossidazione:



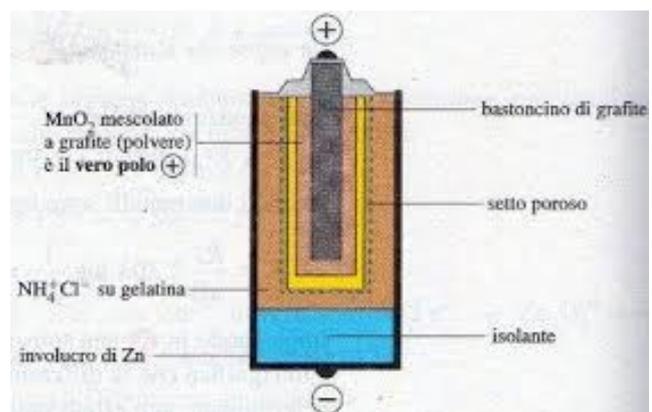
per cui dello zinco metallico si stacca dalla lamina raggiungendo la soluzione come ioni Zn^{2+} . La reazione completa è:



L'effetto di questa reazione potrebbe far pensare ad una mancanza di cariche positive al catodo e ad un eccesso di cariche positive all'anodo. In realtà, il tutto viene compensato perché gli ioni potassio e nitrato del ponte salino si spostano raggiungendo rispettivamente il catodo e l'anodo e ristabilendo di conseguenza l'elettroneutralità della soluzione. Gli elettroni nel circuito esterno girano dalla barretta di zinco a quella di rame.

LA PILA LECLANCHÉ

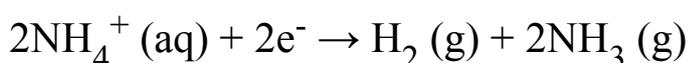
Nel 1866, Georges Leclanché realizzò la prima pila a secco, cioè non contenente liquidi e quindi facilmente trasportabile, a cui diede il nome di pila Leclanché. La pila Leclanché è un esempio di pila a secco. Hanno una differenza di potenziale pari a 1,5 V.



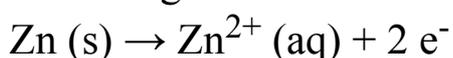
Essa è formata da due piccoli cilindri concentrici: quello più esterno è costituito dall'involucro di zinco, quello più interno è di materiale poroso. I due cilindri sono separati da una soluzione di NH_4^+ e Cl^- su gelatina.

L'insieme cilindro di zinco e NH_4Cl su gelatina costituisce l'anodo della pila (polo -). Lo scompartimento catodico è invece costituito dal cilindro di cartone riempito con MnO_2 mescolato a grafite in polvere. In questo scompartimento è affondata una bacchetta di grafite che ha il solo compito di condurre elettroni.

Ecco la semireazione di riduzione che si verifica al catodo:



subito seguita dalla semireazione di ossidazione che si verifica all'anodo:

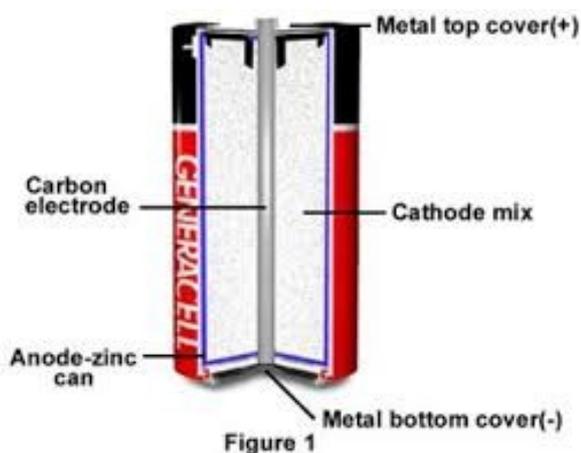


I prodotti della riduzione che avviene al catodo sono due gas, idrogeno e ammoniaca, le cui pressioni porterebbero alla rottura della pila. Tale evenienza è evitata dalle altre due reazioni che avvengono nella pila, provocate dal materiale che si trova fra la grafite e lo zinco:



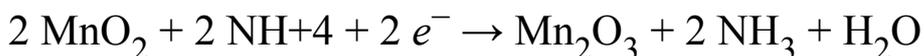
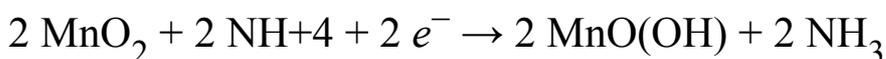
LA PILA ZINCO-CARBONE

Nel 1886, l'ingegnere tedesco Carl Gassner brevettò la prima pila a secco ad essere prodotta industrialmente e commercializzata su ampia scala: la pila zinco-carbone.

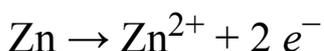


È una sorta di versione industriale della pila Leclanché, per questo è anche detta pila a secco, poichè è priva di liquidi. Il catodo è una barretta di grafite immersa in soluzione e l'anodo è una barretta di zinco, presente all'estremità inferiore della batteria.

La semireazione di riduzione avviene sulla superficie del catodo di grafite e coinvolge il biossido di manganese. La stechiometria della semireazione di riduzione non è esattamente nota ed è probabilmente costituita da più reazioni parallele. Reazioni rappresentative sono le seguenti:



La barra di grafite e la polvere di carbone non partecipano alla reazione e servono solo per facilitare la conduzione degli elettroni. La semireazione di ossidazione avviene sulla superficie interna del contenitore di zinco e può essere così espressa:



La pila zinco-carbone ha numerosi svantaggi: il contatto fisico tra Zn e MnO_2 e l'ambiente acido della pila non impediscono la reazione di ossidoriduzione anche a riposo.

Questa pila riscosse molto successo perchè è piccola e costa poco, ma ha degli inconvenienti: basso rendimento soprattutto a basse temperature e la difficoltà a disattivare momentaneamente la pila, infatti anche a riposo lo zinco e la soluzione acida continuavano a reagire. Per questo la pila rende meno e al catodo si forma ammoniaca e aumenta la resistenza. Per le reazioni chimiche si può rompere la parete di zinco e le sostanze possono uscire. A volte vi è un'improvvisa caduta di tensione, capita che queste si scarichino senza preavviso.

Questi limiti hanno favorito le pile alcaline, ma sono più economiche di quest'ultime. Il 20% del commercio delle pile negli USA è costituito dalle pile zinco-carbone.

LA PILA ALCALINA

La pila alcalina fu inventata negli anni cinquanta da un ingegnere canadese, Lewis Urry, e sono l'evoluzione delle pile a secco zinco-carbone.

Vengono denominate "alcaline", in seguito al tipo di elettrolita, perché utilizzano zinco e biossido di manganese mescolato a grafite, esattamente come le loro più antiche controparti. Le due grosse differenze tra batterie a zinco carbone e quelle alcaline sono l'elettrolita utilizzato e la tecnologia costruttiva.

Il cloruro di ammonio o di zinco è un sale neutro. Ha una conduzione ionica relativamente bassa, per cui la batteria ha una resistenza elettrica elevata, e conseguentemente una bassa efficienza. Per aumentare l'efficienza della batteria, e quindi poterla utilizzare ad alti regimi di scarica, bisognava trovare un elettrolita a bassa resistenza. Gli elettroliti acidi o alcalini hanno questa proprietà, ma lo zinco è un materiale cosiddetto "anfotero" e quindi viene corrosivo velocemente sia dai composti acidi, sia da quelli alcalini. L'inventore della pila alcalina ebbe un lampo di genio: lo zinco, quando mescolato a piccole quantità di mercurio, forma un "amalgama" che è inattaccabile dai composti alcalini.

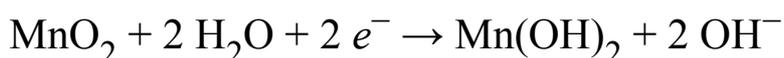


Allora fu riprogettata la pila alcalina, utilizzando un cilindro di acciaio che contiene il biossido in forma compattata e non più in pasta, un separatore inorganico imbevuto di idrossido di potassio, e lo zinco polverizzato con aggiunta di poco mercurio al centro della batteria, con un ago di acciaio che faceva da collettore per il polo negativo: era nata la pila alcalina.

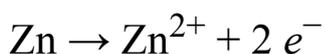
Le batterie alcaline economiche, dopo circa tre anni di conservazione, vanno incontro a perdite o più frequentemente, ad una massiccia auto scarica; alla data di scadenza sono per la maggior parte inutilizzabili. Un po' meglio si comportano le marche che qui indico del "coniglio" o dell'"orsacchiotto" le quali, utilizzando materiali più puri, hanno date di scadenza più prolungate, fino a sette anni. Il vero vantaggio di queste marche è che vi sostituiscono l'intero apparecchio se viene danneggiato dalle loro batterie, a patto che non sia stata superata la data di scadenza.

Le batterie alcaline hanno delle varianti commerciali in cui vengono mescolati degli additivi al biossido di manganese, per ridurre ulteriormente la resistenza interna, o aumentarne momentaneamente le prestazioni, che vanno bene per caricare un flash, ad esempio.

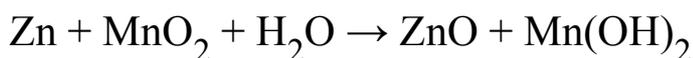
La semireazione di riduzione avviene sulla superficie metallica catodica (inerte) e coinvolge il biossido di manganese. La stechiometria della semireazione di riduzione non è esattamente nota ed è probabilmente costituita da più reazioni parallele. Una reazione rappresentativa è la seguente:



La semireazione di ossidazione avviene sulla superficie interna della barra metallica anodica (inerte) del contenitore di zinco e può essere così espressa:



La reazione redox completa è:



Quindi, mentre al catodo vengono prodotti ioni OH^- , all'anodo vengono consumati. L'elettroneutralità dell'anodo e del catodo viene garantita dal divisorio permeabile agli ioni precedentemente citato.

A differenza della pila zinco-carbone, in quella alcalina entrambi i potenziali di riduzione all'anodo e al catodo sono stabili e costanti durante il funzionamento della pila. Inoltre lo zinco e il diossido di manganese non sono adesso a contatto e quindi non reagiscono tra di loro quando la pila è a riposo. Non si liberano gas e non vi sono reazioni indesiderate.

La pila alcalina ha permesso quindi il superamento di tutti i limiti della pila zinco-carbone, sostituendola gradualmente sul mercato. L'unico svantaggio è il maggior costo.

LA BATTERIA ZINCO-ARIA

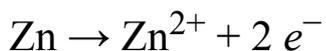
Nel 1914, Charles Féry realizzò la prima batteria zinco-aria in versione "ingombrante". Questo tipo di batteria fu successivamente perfezionato e ridotto di volume negli anni '70. Oggi le più comuni batterie zinco-aria hanno la dimensione e la forma di un bottone e sono utilizzate per apparecchi acustici da applicare all'orecchio dei non udenti, per misuratori di telemetria cardiaca ed altri apparecchi medici.



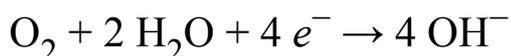
La parete laterale interna e la base superiore della batteria sono occupati da una lastra metallica inerte che funge da anodo. Questa racchiude una pasta gelatinosa umida alcalina a base di idrossido di potassio e contenente polvere di zinco. La parete laterale esterna e la base inferiore della batteria costituiscono un'altra lastra metallica inerte che funziona da catodo e che è separata dalla prima grazie a un sigillante di plastica non conduttore che evita il corto circuito. La lastra metallica catodica è forata a livello della base inferiore per far passare l'ossigeno dell'aria e sopra di essa è adagiata una carta da filtro e poi ancora un foglio di teflon, entrambi permeabili all'O₂. Ancora sopra è presente un sottile strato di materiale, tenuto insieme da una rete e imbevuto dello stesso gel alcalino a base di idrossido di potassio, in grado di accelerare la decomposizione dell'O₂. Tale gel alcalino è separato da quello contenente la polvere di zinco grazie ad un separatore permeabile agli ioni.

Sulla superficie interna della lastra anodica avviene la semireazione di

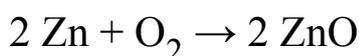
ossidazione, identici nella stechiometria a quelli già descritti per la batteria alcalina, ovvero:



La semireazione di riduzione avviene grazie al passaggio dell'O₂ dell'aria attraverso i fori della lastra catodica, la carta da filtro e il teflon, fino a raggiungere la massa catalizzatrice:



La reazione redox completa è:



Questo tipo di pile hanno il gradevole vantaggio di essere le batterie forse meno costose in assoluto e di avere un elevato livello di energia specifica riferita al volume ed al peso (fino a 200 Wh/kg). Le pile aria-zinco non attivate hanno addirittura una durata di immagazzinamento dichiarata di dieci anni. Nonostante questi aspetti positivi, questo tipo di batteria non è particolarmente diffusa, se non per applicazioni di backup.

BATTERIA AD ARGENTO

La batteria ad argento fu inventata negli anni '50 in varie forme e dimensioni.

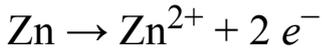
La base superiore della batteria è occupata da una lastra metallica inerte che funge da anodo, mentre la base inferiore e la parete laterale sono costituiti da una simile lastra metallica inerte che funziona da catodo. Una plastica sigillante e isolante corre

internamente alla parete laterale fino alla base superiore, interponendosi tra anodo e catodo ed evitando così il corto circuito. All'interno, a contatto con le basi superiore e inferiore della batteria, si trovano due paste gelatinose alcaline a base di idrossido di potassio e contenenti rispettivamente una polvere di zinco e un polvere di ossido di argento. Queste sono separate da un separatore permeabile agli ioni che, come in tutte le pile, assicura il ristabilimento della neutralità nei due ambienti gelatinosi.

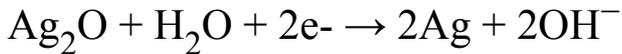
Sulla superficie interna della lastra anodica avviene la semireazione di ossidazione, identici nella stechiometria a quelli già descritti per la batteria



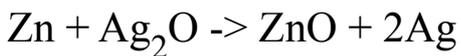
alcalina, ovvero:



Sulla superficie interna della lastra catodica avviene la semireazione di riduzione:



La reazione redox completa è:



Come nella pila alcalina entrambi i potenziali di riduzione all'anodo e al catodo sono noti, stabili e costanti durante il funzionamento della pila. La batteria è inoltre piccola e quindi adatta per piccoli apparecchi. La presenza dell'argento la rende tuttavia costosa.

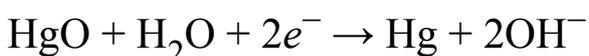
BATTERIE AL MERCURIO (BATTERIE RUBEN-MALLORY)

Nel 1942, Samuel Ruben inventò la batteria al mercurio, utilizzata nel corso della seconda guerra mondiale per applicazioni militari. Dopo la guerra, venne largamente utilizzata per orologi, calcolatrici, macchine fotografiche, ed altri piccoli oggetti. A partire dagli anni '90 cominciarono, in alcune zone degli Stati Uniti d'America, le limitazioni per la



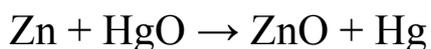
fabbricazione di queste batterie a causa del mercurio liquido da esse prodotte, ritenuto dannoso per l'ambiente a causa dello smaltimento improprio delle batterie stesse da parte della popolazione che ne faceva uso. Oggi la produzione è vietata in tutti gli Stati Uniti, in tutta Europa ed in molti altri stati occidentali e non.

Le batterie a bottone al mercurio hanno una costituzione e una chimica molto simili a quelle delle batterie a bottone ad argento. L'unica differenza è la presenza di una polvere di ossido di mercurio a sostituire quella di ossido di argento. Sulla superficie interna della lastra catodica avviene la semireazione di riduzione:



La semireazione di ossidazione è identica a quella vista per la batteria

alcalina e ad argento. La reazione redox completa è:



BATTERIA AL LITIO

La batteria al litio fu inventata e commercializzata nel 1970 da varie compagnie americane e giapponesi generalmente in piccola forma (ad esempio a bottone) ed è oggi utilizzata per orologi, macchine fotografiche, calcolatrici, telecomandi auto per chiusura centralizzata, apparati impiantabili per via chirurgica e oggetti elettronici di vario tipo.



Queste batterie fanno parte della categoria di batterie con elettrolita non acquoso.

Di batterie al litio ne trovate in commercio due tipi principali, con tensione da 3 Volt, e quelle da 1,5 Volt. Quelle da 3 Volt vengono utilizzate in alcune macchine fotografiche a film e in tutte le torce elettriche professionali, e sono prodotte da un po' tutte le case. Quelle da 1,5 Volt, formato Stilo (AA) e ministilo (AAA) sono prodotte dall'unica casa che ne detiene il brevetto, già qui citata come la marca del "coniglio".

La batteria primaria al litio utilizza litio metallico al polo negativo, e biossido di manganese al polo positivo. La somma elettronegativa tra la combinazione di litio e biossido di manganese produce la tensione di 3 Volt. Siccome il litio metallico reagisce in maniera violenta con l'acqua, prima producendo idrogeno e poi incendiandolo, si utilizza un solvente organico come elettrolita, come il tetracloruro di carbonio; l'elettrolita in queste batterie non è standard in quanto è tra gli elementi critici della batteria, ed ogni produttore modifica il proprio e le composizioni esatte sono in generale segrete. Il problema di queste batterie è dovuto proprio al fatto che l'elettrolita non può contenere acqua; i solventi organici hanno una resistenza elettrica tipicamente cento volte superiore a quelli acquosi.

Così, la batteria viene prodotta da tre fogli, uno da biossido di manganese compattato su una rete di acciaio o nichel, un foglio di polipropilene imbevuto di elettrolita, e da un foglio di litio metallico. I tre fogli sono

arrotolati e inseriti in un cilindretto di acciaio, che funge anche da polo negativo. Questa costruzione massimizza la superficie esposta e riduce l'effetto negativo della elevata resistenza elettrica dell'elettrolita. Tutte le pile al litio sono dotate di un componente chiamato PTC (Positive Temperature Coefficient Resistor), in generale sistemato sotto il polo positivo, che limita il flusso di corrente in caso di cortocircuito. Infatti, in caso di cortocircuito si possono formare gas, o addirittura acqua, che possono provocare una violenta esplosione della batteria.

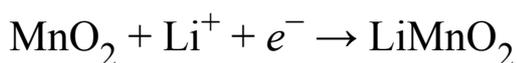
Le batterie primarie al litio hanno una forma chimica stabile, nessun rischio "autoimmune" come le batterie alcaline e hanno una data di scadenza che va dai dieci ai quindici anni dalla data di produzione.

La base inferiore della batteria è occupata da una lastra metallica inerte che funge da anodo, mentre la base superiore è costituita da una simile lastra metallica inerte che funziona da catodo. Un anello di plastica sigillante tiene unite le due lastre impedendone allo stesso tempo il contatto fisico e quindi il corto circuito. All'interno, la base inferiore è a contatto con uno o più strati di litio immersi in un solvente organico aprotico (che non rilascia ioni H^+). La base superiore è invece a contatto con un composto ossidante che può variare a seconda del tipo di batteria presa in considerazione, anch'esso immerso nello stesso solvente aprotico. I due ambienti sono divisi da un separatore poroso permeabile agli ioni, ma non a composti solidi. Nell'80% delle batterie al litio esistenti in commercio l'ossidante è biossido di manganese e il solvente aprotico è carbonato di propilene o 1,2-dimetossietano dove si trova disciolto come sale elettrolita $LiClO_4$.

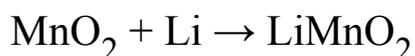
All'anodo avviene la semireazione di ossidazione:



Al catodo avviene la semireazione di riduzione:



Le reazione redox completa è quindi:



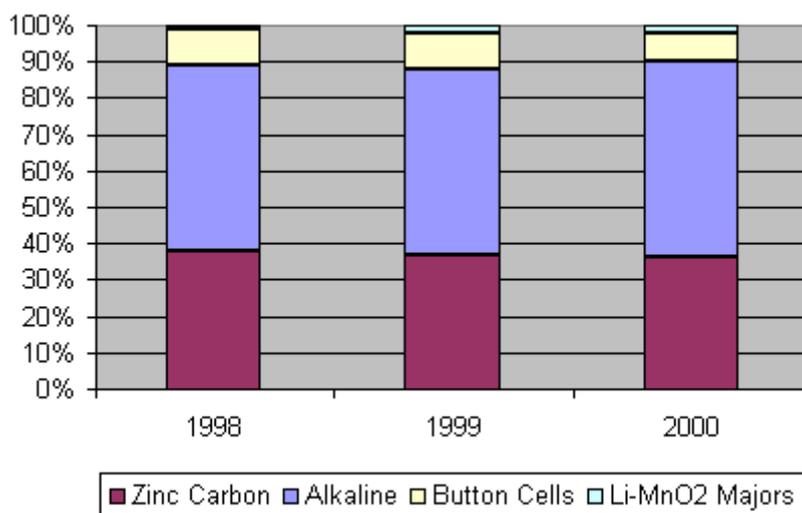
La batteria al litio ha comportato una vera e propria rivoluzione nel campo

delle batterie che si è allargata anche alle pile secondarie (ricaricabili). La semireazione del litio ha in assoluto il valore di potenziale più basso, garantendo un alto valore di ΔE qualunque sia la specie chimica responsabile della semireazione di riduzione. Inoltre il litio è leggero, permettendo di liberare un grosso quantitativo di e^- per unità di massa. Questo ha permesso di generare batterie con alti valori di ΔE ed energia specifica, traducendosi in batterie di piccole dimensioni e alto potenziale. Inoltre le batterie al litio hanno alta affidabilità, tempo di vita molto lungo (10-15 anni), basso valore di scarica a riposo (circa 2% all'anno) e abbassamento di ΔE lento e prevedibile. Gli unici difetti sono i costi elevati, la bassa capacità e l'infiammabilità data dalla presenza di un solvente organico piuttosto che acquoso.

DIFFUSIONE

A fianco è presente un'istogramma costruito dall'EPBA che mostra il consumo di pile in Europa dal 1998 al 2000.

Tutte le batterie presentate sono batterie primarie e non possono essere ricaricate a differenza delle batterie secondarie.



FONTI

- <https://it.wikipedia.org>
- <http://www.chimica-online.it/>
- <http://www.ilpost.it/>
- <http://www.appuntidigitali.it/>
- <http://metaldetectornewgolddream.forumfree.it/>
- <http://www.elektro.it/>
- <http://large.stanford.edu/>