

## Le Pile Daniell

### Materiale utilizzato:



Becker



Mezzo limone, di cui viene utilizzato il succo



Voltmetro



Sostegno per lamine di metallo

Lamine di piombo (Pb), ferro (Fe), carbone (C), zinco (Zn), alluminio (Al), rame (Cu).

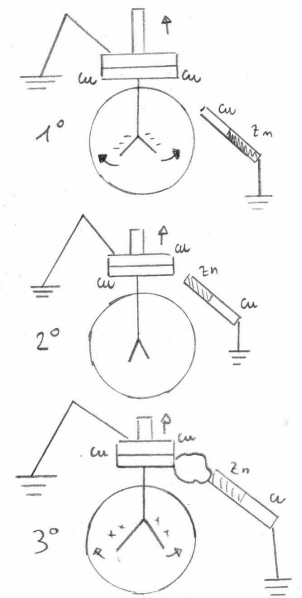


## Premessa teorica

Si definisce pila l'apparecchiatura che trasforma l'energia chimica, prodotta da una reazione di ossidoriduzione spontanea, in energia elettrica. Nella reazione di riduzione si verifica l'acquisto di 1 o più elettroni, invece nella reazione di ossidazione si ha la perdita di 1 o più elettroni. La prima pila fu inventata da Alessandro Volta nel 1799, egli non fu però il primo a studiare l'elettricità. Importanti studi sull'elettricità furono realizzati precedentemente da Luigi Galvani, professore di anatomopatologia all'università di Bologna. Egli si accorse, mentre stava tenendo una relazione ai suoi studenti, che toccando i muscoli di una rana vivisezionata essi si contraevano; pensò così che ciò fosse dovuto ad una sorta di elettricità animale presente nella rana stessa e che la vita fosse essenzialmente un fenomeno elettrico. Volta confutò la tesi di Galvani dimostrando che la scarica elettrica non proveniva dal corpo dell'animale bensì dalle bacchette che Galvani stava utilizzando (una di rame e l'altra di zinco). Volta infatti realizzò tre esperienze che gli permisero di formulare tre leggi, chiamate appunto leggi di Volta, che lo portarono a costruire la Pila.

Ecco le tre esperienze di Volta (di cui si riporta un semplice schema):

1. toccando il piatto inferiore dell'elettroscopio condensatore con una bacchetta bimetallica rame-zinco facendo sì che il rame del piatto sia a diretto contatto con rame della bacchetta, si avrà un passaggio di elettroni verso il rame che genera una d.d.p. (dato che il potenziale dello Zn è nullo poiché collegato a terra e che il Cu è più elettronegativo di Zn). Cu otterrà un potenziale negativo, infatti se si solleva l'elettroforo le 2 lamine dell'elettroscopio si separeranno.
2. toccando il piatto inferiore dell'elettroscopio condensatore con la bacchetta bimetallica facendo sì che il rame del piatto sia a diretto contatto con lo zinco della bacchetta, si avrà un passaggio di elettroni verso il rame che genera una d.d.p. positiva tra Zn e Cu (bacchetta) annullata da una d.d.p. negativa tra Zn e Cu (piatto). A questo punto se si solleva l'elettroforo le 2 lamine dell'elettroscopio non si separeranno.
3. si tocca il piatto inferiore dell'elettroscopio condensatore con la bacchetta bimetallica facendo sì che il rame del piatto sia a contatto con lo zinco della bacchetta; tra i due però si pone una spugnetta imbevuta di una soluzione acidula. A questo punto se si solleva l'elettroforo le 2 lamine dell'elettroscopio si separeranno, ma questa volta saranno cariche positivamente.



Come detto, Volta elaborò le tre leggi che portano il suo nome:

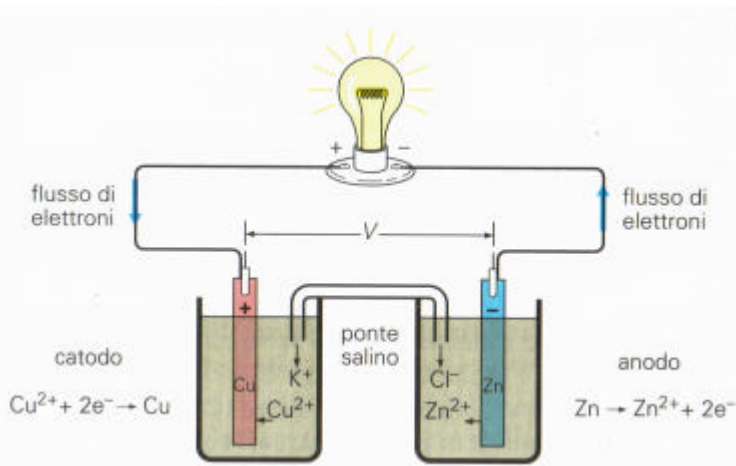
1. Effetto Volta: metalli diversi a contatto e alla stessa temperatura presentano una d.d.p. che dipende dalla natura dei metalli ma non dalla loro estensione.
2. Una catena formata da metalli diversi, ma alla stessa temperatura presenta ai suoi estremi una d.d.p. uguale a quella che si avrebbe se i due estremi fossero a contatto diretto.
3. una catena di conduttori di prima specie (metalli), i cui estremi sono uguali, fra i quali viene interposta un conduttore di seconda specie (una soluzione), come per esempio una spugnetta imbevuta di acido presenta una d.d.p. non nulla (se invece non vi fosse alcun conduttore di seconda specie la d.d.p. risulterebbe essere nulla).

Volta costruì così la prima rudimentale pila (ecco una foto qui a destra), chiamata in questo modo perché era costituita da una serie di dischetti (alternativamente di rame o argento, feltrino imbevuti di acido o acqua salata e zinco o stagno) che formavano una colonna o pila. Essa era in grado di creare una corrente continua ma durava solo pochi istanti poiché si veniva a creare il fenomeno della polarizzazione. Questo fenomeno è dovuto al fatto che



l'idrogeno, che si forma presso il rame, circonda quest'ultimo impedendo il passaggio di corrente e quindi annullando la forza elettromotrice; infatti presso il rame la reazione è:  $2\text{H}_3\text{O}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$ . In questo modo non si sfrutta a pieno tutto lo Zn presente nella pila (infatti senza questo fenomeno la corrente si esaurirebbe soltanto quando non si Zn sarebbe esaurito completamente)

John Daniell sfruttò le scoperte di Volta e ne potenziò la pila costruendo la cosiddetta pila Daniell. In essa vi sono 2 elettrodi uno di zinco e uno di rame immersi in una soluzione di acido solforico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Presso lo zinco gli ioni  $\text{SO}_4^{2-}$  (formatisi dalla dissociazione dell'acido solforico in acqua) depositano 2



elettroni e danno vita a solfato di zinco. I due elettroni percorrono il filo metallico che collega gli elettrodi giungendo presso la lamina di Cu; quest'ultimo si carica negativamente e attira gli ioni  $\text{H}_3\text{O}^+$  (formatisi dalla dissociazione dell'acido solforico in acqua) generando  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{H}_2$  (gassoso). Ricapitolando all'anodo cioè presso lo zinco si verifica la seguente reazione di ossidazione:  $\text{SO}_4^{2-} + \text{Zn} \rightarrow \text{ZnSO}_4 + 2\text{e}^-$ ; mentre al catodo di rame avviene la riduzione:  $2\text{H}_3\text{O}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$ ; complessivamente la reazione è:  $2\text{H}_3\text{O}^+ + \text{SO}_4^{2-} + \text{Zn} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2$ . Per

evitare però il già citato fenomeno della polarizzazione Daniell creò una pila più complessa ma che forniva corrente per più tempo (di cui abbiamo uno schema qui sopra). In essa vi sono due semicelle che contengono 2 elettrodi uno di rame e uno di zinco che si trovano in 2 soluzioni di solfato di rame ( $\text{CuSO}_4$ ) e di solfato di zinco ( $\text{ZnSO}_4$ ). Le due semicelle sono doppiamente collegate 1) da un ponte salino (oppure possono essere separate da un setto poroso) che mantiene la neutralità elettrica tra le due soluzioni; 2) da un filo che completa il circuito collegando i due elettrodi. Nella cella contenente lo zinco (anodo) si avrà l'ossidazione: lo zinco metallico passa in soluzione liberando elettroni:  $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$ . A questo punto gli elettroni liberati passano attraverso il filo conduttore giungendo presso il rame (catodo) dell'altra semicella dove avviene la riduzione:  $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$ .

Nelle pile si verifica sempre un doppio movimento: uno di elettroni (circuito esterno) dall'anodo (dove avviene l'ossidazione e quindi è carico negativamente) verso il catodo (dove avviene la riduzione e quindi è carico positivamente); e uno di ioni (circuito interno) che trasportano la carica elettrica attraverso l'elettrolita (si ricorda che tutti i composti che in soluzione acquosa formano ioni per dissociazione o associazione sono chiamati elettroliti; le soluzioni di elettroliti conducono sempre la corrente elettrica). Infatti i cationi migrano verso il catodo mentre gli anioni verso l'anodo. Riportiamo ora alcune caratteristiche degli elementi di cui le lamine sono costituite:

- ? Grafite: è costituita di carbonio: simbolo C, numero atomico 6, massa atomica 12 u.
- ? Alluminio: simbolo Al, numero atomico 13, massa atomica 27 u.
- ? Rame: simbolo Cu, numero atomico 29, massa atomica 64 u.
- ? Piombo: simbolo Pb, numero atomico 82, massa atomica 207 u.
- ? Ferro: simbolo Fe, numero atomico 26, massa atomica 56 u.
- ? Zinco: simbolo Zn, numero atomico 30, massa atomica 65 u.

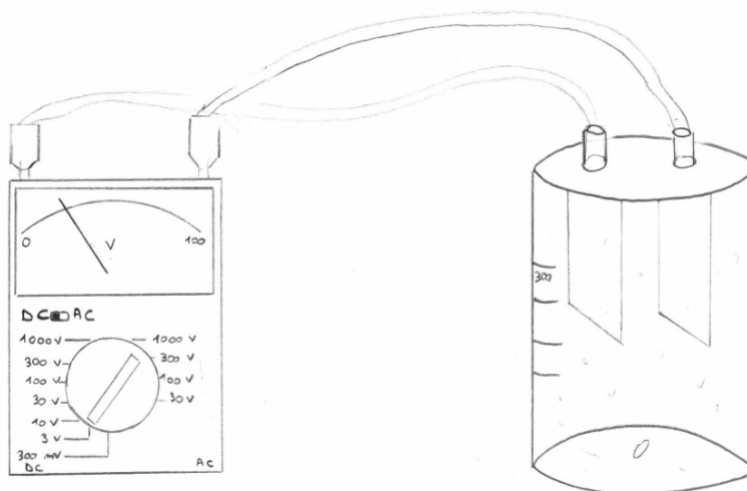
Si ricorda che  $u$  è l'unità di misura della massa atomica, chiamata anche *dalton* (essa equivale ad  $1/12$  della massa dell'atomo di  $^{12}\text{C}$ ).

La pila da noi realizzata è molto più semplice ma si basa sostanzialmente sugli stessi principi. Ricordiamo ora le caratteristiche e la funzione dell'unico strumento da noi utilizzato: il voltmetro. Esso è uno strumento atto alla misurazione della d.d.p. o voltaggio. Presenta due scale: quella della corrente alternata (A.C.) è rossa, invece quella della corrente continua (D.C.) è bianca. Possiede anche 2 elettrodi uno rosso (+) ed uno nero (-). Esso si collega sempre in parallelo alla componente di cui si vuole calcolare la d.d.p.. in proposito si ricorda che il voltaggio o differenza di potenziale (d.d.p.) è dato

dal rapporto fra l'energia potenziale di una carica e la carica stessa. La sua unità di misura è il volt o J/C.

### Montaggio dell'esperienza

- ? si riempie il becker d'acqua con una quantità tale che le lamine siano completamente immerse nella soluzione
- ? si sprema mezzo limone nel becker
- ? si inseriscono le lamine nel supporto e quindi le si immerge nella soluzione
- ? si collegano gli elettrodi al voltmetro (predisposto per la D.C.).
- ? si ripete l'operazione con le seguenti coppie di elettrodi Cu-Zn; Cu-Fe; Cu-Al; Cu-Pb; Zn-C. calcolando il voltaggio di volta in volta.



### Dati ed elaborazione

Abbiamo misurato le varie d.d.p. grazie al voltmetro, in cui lo shift era posizionato su D.C.. Bisogna notare che quando abbiamo effettuato la misurazione con rame e ferro, il primo fungeva da catodo e così abbiamo dovuto invertire i 2 elettrodi( ciò vale anche per le misurazioni successive). Si ricorda che per determinare i valori della d.d.p. si procede con delle semplici proporzioni riguardanti il fondoscala; ad es. 38 (tacche) :100 (tacche)= x volt : 3 volt.

Materiali	Tacche voltmetro	d.d.p. sperimentale (volt)	d.d.p. teorico (volt)
Cu-Zn	30	0,90	0,91
Cu-Fe	14	0,51	0,48
Cu-Al	14	0,42	0,33
Cu-Pb	12	0,36	0,36
Zn-C	38	1,14	0,50

Calcoliamo ora lo scarto percentuale secondo la formula  $\text{Errore} = [(R_{th} - R_{sp}) / R_{th}] \times 100$

$$\text{Errore Cu-Zn} = [(0,91 - 0,90) / 0,91] \times 100 = 1,01\%$$

$$\text{Errore Cu-Fe} = [(0,48 - 0,51) / 0,48] \times 100 = 6,25\%$$

$$\text{Errore Cu-Al} = [(0,33 - 0,42) / 0,33] \times 100 = 27,3\%$$

$$\text{Errore Cu-Pb} = [(0,36 - 0,36) / 0,36] \times 100 = 0,00\%$$

$$\text{Errore Zn-C} = [(0,50 - 1,14) / 0,50] \times 100 = 128\%$$

### Conclusioni

Abbiamo creato 5 rudimentali pile i cui valori risultano accettabili tranne quello dello Zn-C il cui scarto percentuale è troppo elevato, probabilmente dovuto ad errori casuali.

## Le pile a secco o pile Leclanchè

Questo tipo di pila fu inventata dal francese Georges Leclanchè nel 1866 per ovviare ai maggiori difetti delle pile Daniell: la presenza di parti liquide ed il fenomeno polarizzazione. Essa prevede un catodo di carbonio, in particolar modo di grafite sotto forma di una barra, un anodo costituito da zinco funge da contenitore, un agente depolarizzante (biossido di manganese) che unito al cloruro d'ammonio, il quale funge da elettrolita, costituisce una sorta di gelatina.

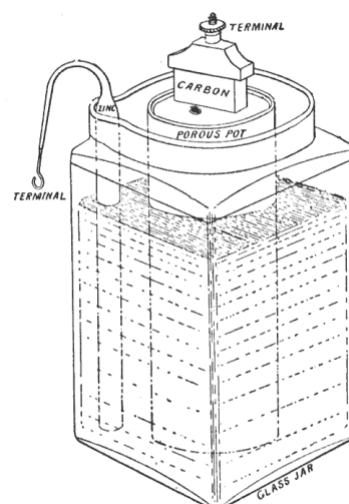
Essa prevedeva un contenitore poroso che dava una resistenza relativamente alta e per questo motivo furono fatti diversi miglioramenti per diminuirli. Quello appena esposto era infatti il progetto originale secondo il quale sia l'anodo che il catodo erano sottoforma di barre. In particolar modo lo zinco era immerso nel cloruro d'ammonio, mentre la grafite era immersa nel biossido di manganese contenuto nel barattolo poroso; la soluzione semiliquida fungeva da elettrolita che passava attraverso il setto poroso permettendo il contatto col catodo.

Successivamente Leclanchè sostituì la componente porosa con una coppia di "blocchi agglomerati" (in inglese agglomerate blocks) – costituiti da agenti leganti con biossido di manganese (il tutto era poi pressato) – i quali erano collegati alla grafite tramite delle bande di gomma. Un'ulteriore evoluzione della pila si ebbe con l'utilizzo di una sorta di canovaccio avvolgente che rimpiazzava il contenitore poroso; inoltre la barra di zinco fu sostituita con un cilindro che naturalmente forniva una superficie maggiore. Infine quest'ultimo progetto prevedeva una minor resistenza interna.

Dal punto di vista chimico la pila funziona nel modo seguente: gli atomi di zinco presenti sulla superficie dell'anodo si ossidano cioè perdono 2 elettroni trasformandosi in cationi: in questo modo l'anodo diventa carico negativamente lasciando gli elettroni sulla sua superficie. Gli elettroni si spostano nel circuito elettrico esterno dallo zinco verso la barra di carbone: è questo movimento che crea la corrente elettrica. Quando gli elettroni raggiungono la barra si combinano col biossido di manganese e acqua producendo ossido di manganese e ioni idrossido (carichi negativamente); questa reazione primaria è accompagnata con una secondaria in cui gli ioni idrossido reagiscono con gli ioni ammonio nel cloruro d'ammonio (in soluzione) producendo ammoniaca e acqua. L'ammoniaca liberatasi al catodo forma un velo gassoso sulla sua superficie il che non rende più possibile il flusso di elettroni: ciò scarica la pila (ecco la reazione:  $Zn(s) + 2 MnO_2(s) + 2 NH_4Cl(aq) \rightarrow ZnCl_2 + Mn_2O_3(s) + 2 NH_3(aq) + H_2O$ ).

Concludendo la reazione di ossidazione è:  $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2 e^-$ ; quella di riduzione è  $2 MnO_2 + 2 NH_4^+ + 2 e^- \rightarrow 2 MnO(OH) + 2 NH_3$ . La reazione complessiva è  $Zn + 2 MnO_2 + 2 NH_4^+ \rightarrow Zn^{2+} + 2 MnO(OH) + 2 NH_3$ .

La pila a secco fu l'antenata della pila zinco carbone.



## Le pile alcaline

Le pile alcaline sono dei tipi di pile usa e getta o ricaricabili che dipendono dalla reazione tra zinco e ossido di manganese. Rispetto alle pile a secco che producono una d.d.p. di 1,5 volt le pile alcaline hanno una densità di energia più elevata, una durata maggiore. Le pile alcaline devono il loro nome all'idrossido di potassio (KOH) che è un elettrolita alcalino (anche altre pile utilizzano elettroliti alcalini ma materiali diversi come elettrodi). Invece pile zinco-carbone utilizzano il cloruro d'ammonio. In una pila alcalina l'anodo è fatto di una dispersione di polvere di zinco, che fornisce una maggior superficie, e il catodo è composto di biossido di manganese. All'anodo avviene la seguente reazione:  $Zn(s) + 2OH^-(aq) \rightarrow ZnO(s) + H_2O(l) + 2e^-$ ; al catodo invece si verifica la riduzione:  $2MnO_2(s) + H_2O(l) + 2e^- \rightarrow Mn_2O_3(s) + 2OH^-(aq)$ . Il normale voltaggio di una nuova pila alcalina è di 1,5 V, l'effettivo voltaggio però varia fino a 1,65 V e ciò dipende dal biossido di manganese scelto e dall'ossido di zinco nell'elettrolita. Una pila completamente scarica possiede un voltaggio rimanente che va dagli 0,8 fino a 1,0 V.

La quantità di corrente di una pila alcalina dipende dalla sua grandezza; ciò è dovuto alla resistenza interna che diminuisce all'aumentare della superficie interna. Le pile alcaline AA forniscono 700 mA mentre quelle di tipo C e D possono fornirne di più.

Le pile alcaline possiedono contenitori di forma cilindrica interscambiabili con quelle zinco-carbone. La pila cilindrica è contenuta in un piccolo barattolo di acciaio; il catodo è costituito da una pasta compressa di biossido di manganese e della polvere di carbone aggiunta per aumentare la conduttività; vi è inoltre un elemento che non permette ai materiali dell'anodo e del catodo di mischiarsi. Questo separatore è costituito da cellulosa o da un polimero sintetico; inoltre esso conduce ioni e rimane stabile nella soluzione elettrolitica. Invece l'anodo è composto da della polvere di zinco presente in un gel che contiene anche l'elettrolita di idrossido di potassio. Per prevenire la formazione di gas nella pila quando essa si scarica viene utilizzato più biossido di manganese di quanto ne sia necessario.

Questo tipo di batterie possono essere dannose per la salute a causa della presenza dell'idrossido di potassio che può causare problemi respiratori e irritazioni ad occhi e pelle. Per evitare ciò non bisogna tentare di ricaricare queste pile (a meno che siano quelle appositamente progettate per essere ricaricate); non si devono inoltre utilizzare tipi di batterie differenti nello stesso apparecchio, ed è consigliato infine cambiare tutte le batterie nello stesso momento e conservarle in luoghi asciutti.

Quando l'idrossido di potassio fuoriesce dalla pila forma una struttura cristallina che si estende sugli elettrodi di metallo dove comincia l'ossidazione del rame e delle altre componenti causando danni al circuito.

Bisogna ricordare infine che questo tipo di pile sono molto inquinanti e necessitano di particolari e lunghi processi per separare i vari metalli e le varie componenti al fine di essere smaltiti; infatti esse non devono essere gettate con gli altri rifiuti ma inviate in appositi centri di riciclaggio.



#### Fonti:

- ? [http://it.wikipedia.org/wiki/Pila\\_\(chimica\)](http://it.wikipedia.org/wiki/Pila_(chimica))
- ? [http://en.wikipedia.org/wiki/Leclanchè\\_cell](http://en.wikipedia.org/wiki/Leclanchè_cell)
- ? [http://en.wikipedia.org/wiki/Alkaline\\_battery](http://en.wikipedia.org/wiki/Alkaline_battery)