

# Approfondimenti e suggerimenti didattici relativi alle celle galvaniche

## Parte seconda: il funzionamento delle celle galvaniche

Ermanno Niccoli

niccoliermanno@alice.it

### Riassunto

Inizialmente viene fatta una breve riflessione su alcuni problemi relativi all'insegnamento dell'Elettrochimica quindi l'articolo descrive il funzionamento delle celle galvaniche a partire dalle tre fondamentali leggi di Volta. Prende in esame, oltre ai potenziali di contatto dei due elettrodi, anche l'effetto Volta delle giunzioni metalliche e i salti di potenziale generati dalle giunzioni liquide e infine viene considerata la caduta di potenziale dovuta resistenza elettrica dei vari tipi di conduttori che formano le celle galvaniche. Successivamente viene introdotta la serie potenziali standard di riduzione. L'articolo si conclude con la descrizione del funzionamento di alcune celle galvaniche, in particolare modo di pile campione, di pile a combustione, di pile a concentrazione, di pile a secco e, con particolare riferimento all'uso che se ne fa nella vita quotidiana, di batterie e di pile reversibili.

### Premessa

L'Elettrochimica nella sua forma estesa è una disciplina a se stante mentre nella sua forma riassuntiva costituisce un capitolo importante della Chimica generale e quindi dell'insegnamento della Chimica nella scuola secondaria superiore a livello non specialistico. In questo ultimo caso, essendo il numero di ore destinato all'insegnamento della Chimica decisamente ristretto, a fronte di altri contenuti l'Elettrochimica viene troppo spesso trascurata oppure trattata in modo del tutto parziale.

Queste conoscenze sono culturalmente importanti in quanto costituiscono la base per la comprensione di aspetti ormai centrali della vita moderna quali l'alimentazione, la salute, le mutazioni climatiche, le mutazioni genetiche, il consumo idrico ed energetico e, non ultimo, l'uso crescente di tecnologie legate all'informazione e al trasporto: i cittadini dovrebbero padroneggiare queste conoscenze in piccola misura già al termine della scuola dell'obbligo, anche se ciò può apparire utopistico.

La presente proposta rappresenta la prosecuzione di un articolo sulla didattica dell'elettrochimica pubblicato nel precedente numero di CnS, presuppone la conoscenza di alcuni fondamenti della Termodinamica, non vuole essere un lavoro di programmazione didattica ma riprende alcuni contenuti basilari dell'Elettrochimica e li organizza secondo criteri che si sperano funzionali ai bisogni dell'insegnante. Contestualmente vengono fatte alcune sottolineature e offerti dei suggerimenti sperimentali.

In un laboratorio scolastico non è difficile assemblare delle celle galvaniche che approssimativamente "funzionino", il difficile è assemblare delle celle galvaniche che siano "convincenti" cioè che presentino un funzionamento almeno in parziale accordo con i dati di letteratura.

Nessun docente possiede una conoscenza "totale" di un qualsiasi argomento, vale però il principio che più ampio e profondo è il bacino di conoscenze a cui il docente attinge tanto più puntuale e didatticamente efficace sarà la sua programmazione.

### Funzionamento delle celle galvaniche.

Come è stato accennato, gli elettrodi descritti nella prima parte, se debitamente collegati, formano le celle galvaniche caratterizzate da una differenza di potenziale e da certe modalità di funzionamento. Può tuttavia essere utile e opportuno rivedere l'argomento anche da un altro punto di vista.

Nella prima parte dell'articolo sono state fatte delle considerazioni a carattere generale sui conduttori metallici, sui conduttori elettrolitici e sui differenti tipi di potenziali di contatto; da quanto detto si ricava che questi materiali opportunamente assemblati *formano una catena galvanica e generano una differenza di potenziale*.

A questo proposito per dare una definizione soprattutto a carattere operativo del fenomeno possiamo ripartire dalle leggi di Volta.

La I<sup>a</sup> legge di Volta afferma che due differenti conduttori di *prima classe* (metalli), se posti alla stessa temperatura in contatto tra loro, mostrano agli estremi liberi una differenza di potenziale, detto appunto potenziale di contatto o *effetto Volta*.

La II<sup>a</sup> legge di Volta definisce la caratteristica di una catena galvanica a temperatura uniforme: dati più conduttori di prima classe collegati a formare una catena galvanica, che si trovano alla stessa temperatura, questi mostrano la medesima differenza di potenziale che si osserverebbe se si mettessero, a contatto direttamente il primo e l'ultimo conduttore. Di conseguenza se ai due estremi di una catena isoterma di conduttori di prima classe è presente lo stesso metallo, non osserviamo più alcuna differenza di potenziale e in questo caso la catena viene detta *regolarmente aperta*.

La seconda legge di Volta è dimostrabile a partire da considerazioni relative ai potenziali di contatto tra metalli.

La *III<sup>a</sup> legge di Volta* fa definizione operativa dei conduttori di *seconda classe*: i conduttori di seconda classe, o conduttori elettrolitici, sono quelli che inseriti tra due metalli di diversa natura, *facenti parte di una catena isoterma regolarmente aperta*, producono una differenza di potenziale.

In sintesi le leggi di Volta descrivono, seppure in modo conciso e dal punto di vista dell'elettrologia, il funzionamento delle celle.

Tenuto conto di quanto è stato detto nel secondo paragrafo, immaginiamo di assemblare parti diverse per formare una catena galvanica, ancora una volta possiamo ad esempio prendere in esame la pila Daniell rappresentata nella prima parte dell'articolo in figura 1a<sup>1</sup>.

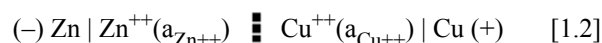
Ai capi della catena galvanica si misura una differenza di potenziale<sup>2</sup>; tale misura deve essere fatta mediante un potenziometro, strumento di misura che, come noto, opera in condizioni di corrente pressoché nulle. La caduta di potenziale complessiva,  $\Delta E$ , che viene misurata in questo caso corrisponde alla somma di una serie di cadute di potenziale che indicheremo nel seguente modo:

$$\Delta E = \Delta E_1 + \Delta E_2 + \Delta E_3 + \Delta E_4 + \Delta E_5$$

dove  $\Delta E_1$  e  $\Delta E_2$  sono i potenziali di Nernst dei due elettrodi,  $\Delta E_3$  è il potenziale di Volta dovuto a eventuali contatti tra metalli diversi,  $\Delta E_4$  è il potenziale di giunzione liquida e  $\Delta E_5$  è la caduta di potenziale ohmica. Esaminiamo brevemente la natura di queste cadute di potenziale.

Lo strumento di misura, il metallo degli elettrodi e le varie giunzioni metalliche rappresentano la parte lungo la quale la corrente elettrica consiste in un flusso di elettroni. In base alla prima legge di Volta, i contatti tra parti metalliche diverse a circuito aperto sono sede di potenziali, detti appunto *potenziali di Volta*, complessivamente indicati con  $\Delta E_3$ . Questo salto di potenziale rappresenta un incremento o un decremento del potenziale totale, anche se normalmente corrisponde a un valore di pochi millivolt e quindi in molte misure può essere trascurato<sup>3</sup>.

Si può tuttavia annullare questo effetto facendo in modo che la catena dei conduttori metallici, abbia lo stesso metallo alle due estremità dove si effettua la misura, ossia che sia una catena regolarmente aperta. Ad esempio la pila Daniell se strutturata a catena regolarmente aperta viene schematizzata nel seguente modo:



La barra tratteggiata, come è già stato accennato, rappresenta la giunzione liquida attraverso un setto poroso delle due soluzioni. Il setto poroso è indispensabile per chiudere il circuito elettrico e permettere alla cella galvanica di funzionare, nello stesso tempo impedisce che i contenuti di una semicella vengano direttamente a contatto con l'elettrodo dell'altra semicella: nel caso della pila Daniell la soluzione del solfato di rame reagirebbe con l'elettrodo di zinco con formazione solfato di zinco e deposizione di rame metallico e il funzionamento della cella galvanica risulterebbe completamente alterato.

Questo problema si pone quando le due soluzioni sono formate dallo stesso solvente, per lo più acqua, o comunque da due solventi reciprocamente solubili; *per impedire che i due elettroliti si diffondano rapidamente e permettere nel contempo il trasporto della corrente da parte degli ioni* si usa appunto interporre tra le due semicelle un setto poroso<sup>4</sup>, attraverso il quale il mescolamento è lentissimo.

Tuttavia se *le velocità di diffusione del catione e dell'anione attraverso il setto sono differenti*, subentra un altro effetto: poniamo che la velocità di diffusione dei cationi di una delle due soluzioni sia maggiore di quella dei corrispondenti anioni, allora i cationi sopravanzano gli anioni e nelle vicinanze del setto si forma un doppio strato elettrico. Ma con la formazione del doppio strato, la parte negativa trattiene cioè "frena" i cationi, più veloci, mentre lo strato positivo accelera cioè "sollecita" gli anioni più lenti. A regime si crea una situazione dove il doppio strato ha una struttura stabile.

Il salto di potenziale corrispondente al doppio strato elettrico così formatosi si chiama *potenziale di giunzione liquida*, indicato con  $\Delta E_4$  e va a sommarsi al potenziale di Nernst della pila alterandolo.

Naturalmente la diffusione avviene da ambedue i lati del setto poroso cioè in ambedue i sensi e la velocità di diffusione di ciascun tipo di ione dipende, dalla concentrazione, dalla temperatura e dalla natura degli ioni stessi: in sostanza si possono creare situazioni molto differenti.

1. Vedere la parte prima del presente lavoro.

2. Detto sinteticamente potenziale della pila oppure, secondo quanto è stato precisato, forza elettromotrice della pila (f.e.m.).

3. Soprattutto in quelle misure dove ha più importanza la precisione, ossia la riproducibilità, piuttosto che l'accuratezza, ossia l'esattezza dei dati, come ad esempio in molte procedure analitiche.

4. Può essere costituito da vari materiali porosi purché chimicamente inerti, ad esempio un setto poroso di polvere di quarzo sinterizzata, di ceramica porosa, di fibre polimeriche oppure possiamo avere un collegamento tramite capillari ecc.

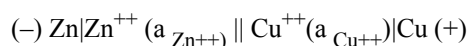
## Il funzionamento delle celle galvaniche

La diffusione attraverso il setto poroso è indipendente dal fatto che il circuito sia aperto o chiuso, e comunque prosegue, seppure molto lentamente, sino a quando le due soluzioni avranno la stessa composizione.

Per contenere il potenziale di giunzione si usa di norma interporre tra le due soluzioni invece del setto poroso una soluzione concentrata o addirittura satura di un sale formato da *cationi e anioni aventi all'incirca la stessa velocità di diffusione* (KCl, NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, ecc.). Questo può essere fatto mediante il cosiddetto *ponte salino* cioè un tubo ad **U**, capovolto, colmo di una gelatina a base di *agar agar* impregnata ad esempio da una soluzione di KCl<sup>5</sup>.

Tenuto conto che in questi casi la diffusione è maggiormente a carico della soluzione più concentrata, alle due estremità del tubo si formano comunque per effetto della diffusione due distinti potenziali di giunzione liquida che però verranno molto attenuati perché gli ioni K<sup>+</sup> e Cl<sup>-</sup> del ponte salino andranno rapidamente a compensare le cariche di segno opposto.

Nello schema che segue la doppia barra, apposta in sostituzione della barra tratteggiata, sta ad indicare la presenza del ponte salino:



Si tenga presente che, se si opera a circuito chiuso, oltre alla diffusione abbiamo la migrazione degli ioni (*mobilità ionica*) richiamati dalle cariche rimaste in eccesso nella semipila opposta.

Complessivamente si può dire che il potenziale di giunzione liquida può essere molto ridotto ma non eliminato completamente; il fenomeno è piuttosto complesso e non prevedibile attraverso equazioni teoriche:

Un altro fattore che può alterare il potenziale di Nernst è la *caduta di potenziale ohmica*,  $\Delta E_5$ , dovuta alla resistenza interna della pila.

$$\Delta E_5 = I R$$

dove I rappresenta l'intensità della corrente, espressa in *ampère*, e R la resistenza interna, espressa in *ohm*.

In altre parole a circuito chiuso una parte di energia si perde sotto forma di calore ma dal momento che la misura della differenza di potenziale avviene praticamente a circuito aperto, tale caduta è da considerarsi nulla.

Quindi *nelle dovute condizioni sperimentali* è possibile misurare il voltaggio:

$$\Delta E = \Delta E_1 + \Delta E_2 \quad [2.2]$$

dove con  $\Delta E_1$  viene indicato il potenziale del catodo e con  $\Delta E_2$  il potenziale dell'anodo. Se in base alle convenzioni adottate il potenziale catodico, dove avviene la riduzione, è considerato positivo e quello anodico, dove avviene l'ossidazione, viene considerato negativo, la [2.2] coincide con l'espressione:

$$\Delta E = E_c - E_a$$

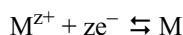
### La serie dei potenziali normali di riduzione

Come è già stato detto, mentre si può misurare  $\Delta E$  cioè il salto di potenziale tra il catodo e l'anodo, non è possibile misurare separatamente  $E_c$  o  $E_a$  perché in questo caso significherebbe *determinare il salto di potenziale attraverso il doppio strato elettrico alla superficie di contatto* e questo non può essere fatto senza alterare il sistema; da un punto di vista puramente chimico è come se si volesse eseguire la semireazione di ossidazione oppure su quella di riduzione senza considerare la reazione di ossidoriduzione nel suo insieme.

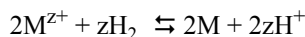
Per superare questa difficoltà si ripiega quindi su di una *misura relativa del potenziale dell'elettrodo* vale a dire si confronta il potenziale del nostro elettrodo con quello di un elettrodo convenzionalmente assunto come riferimento (potenziale zero).

*Il riferimento assunto è l'elettrodo normale a idrogeno cioè un elettrodo a idrogeno con  $p_{\text{H}_2} = 1 \cdot 10^5 \text{ Pa}$  ossia 1 atm e attività unitaria degli ioni idrogeno, a questo elettrodo viene convenzionalmente assegnato a tutte le temperature un potenziale  $E_{\text{H}_2} = 0,00 \text{ Volt}$ .*

Supponiamo ora di considerare il solito, generico elettrodo di prima specie:

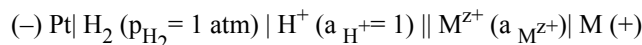


e di costituire una pila con un elettrodo a idrogeno. La reazione complessiva sarà:



5. Questa è solamente una delle modalità di creazione di un ponte salino.

Come è stato detto, nel rappresentare la pila le convenzioni prevedono, che si riporti a sinistra l'elettrodo che funziona da anodo, iniziando con il simbolo dell'elettrodo e, a seguire, quanto già indicato per i singoli elettrodi; a destra, dopo il simbolo del setto poroso (barra tratteggiata) o del ponte salino (doppia barra verticale) si riporta l'elettrodo che funziona da catodo nell'ordine inverso a quello usato per l'anodo, ossia:



Supponiamo ora di effettuare la misura di differenza di potenziale rispetto all'elettrodo a idrogeno in condizioni standard vale a dire  $T = 298,16 \text{ K}$ ,  $p_{\text{H}_2} = 1 \text{ atm}$ ,  $a_{\text{H}^+} = 1$ ,  $a_{\text{M}^{z+}} = 1$  e assumiamo convenzionalmente che  $\Delta E_{\text{H}^+, \text{H}_2}^0$  sia uguale a 0 volt a tutte le temperature, supponiamo inoltre che l'elettrodo di prima specie funzioni da catodo e l'elettrodo a idrogeno da anodo, il potenziale della pila sarà:

$$\Delta E_{\text{pila}} = \Delta E_{\text{M}^{z+}}^0 + \frac{0,059}{z} \log a_{\text{M}^{z+}} - \Delta E_{\text{H}^+, \text{H}_2}^0 + 0,029 \log p_{\text{H}_2} - 0,059 \log a_{\text{H}^+}$$

e nelle condizioni standard:

$$\Delta E_{\text{pila}} = \Delta E_{\text{M}^{z+}}^0 \quad [3.1]$$

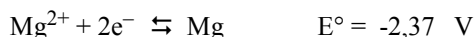
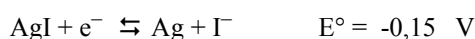
Se l'elettrodo normale a idrogeno funziona da catodo, avremo inversamente:  $\Delta E_{\text{pila}} = -\Delta E_{\text{M}^{z+}}^0$

In questo modo si determinano i *potenziali standard* dei vari elettrodi e poiché secondo le convenzioni I.U.P.A.C. le semireazioni vengono scritte tutte nel verso della riduzione i suddetti potenziali, parte dei quali riportati a titolo di esempio in Tabella 2, vengono detti *potenziali standard di riduzione*.

Nella pratica, come è stato detto, invece dell'elettrodo standard a idrogeno si possono usare elettrodi più stabili e di facile costruzione come l'elettrodo a cloruro di argento o l'elettrodo a calomelano, naturalmente dopo che il loro potenziale standard di riduzione sia stato a loro volta determinato per confronto con l'elettrodo a idrogeno.

La Tabella 2 deve essere letta nel senso che, scendendo dall'alto verso il basso, diminuisce la tendenza alla riduzione e aumenta la tendenza all'ossidazione quindi quanto maggiore è il valore del potenziale di riduzione tanto più forte è la tendenza dell'elettrodo corrispondente a ridursi. Si noti come gli elementi più elettronegativi hanno potenziali più positivi cioè tendono maggiormente ad acquistare elettroni, ben inteso che il segno + o - deriva esclusivamente dal fatto di avere assegnato lo zero della scala all'elettrodo standard a idrogeno.

Se accoppiamo due elettrodi qualsiasi tra quelli riportati in tabella, l'elettrodo con potenziale di riduzione maggiore opererà da catodo e quello con potenziale minore da anodo, vale a dire nel verso della ossidazione e si può facilmente verificare, come stabilito dalle convenzioni I.U.P.A.C., che applicando la [3.1] il *potenziale standard della pila risulterà sempre positivo*; per esempio se combiniamo nelle condizioni standard le due semireazioni elettrodiche:



si forma la pila



applicando la [3.1] avremo che il potenziale standard della pila è:

$$\Delta E^\circ = E^\circ_c - E^\circ_a = -0,15 - (-2,37) = 2,22 \text{ V}$$

Per avere una misura approssimata del potenziale di una pila si può inserire tra gli elettrodi della pila stessa un voltmetro. Questo strumento presenta una elevata resistenza interna e quando è in funzione viene attraversato da una piccola quantità di corrente con una caduta minima di potenziale.

## Il funzionamento delle celle galvaniche

Tabella 2	
Alcuni potenziali elettrodi standard di riduzione	
Semireazione	E°, V
$F_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2HF$	3,06
$S_2O_8^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons 2SO_4^{2-}$	2,01
$Co^{3+} + e^- \rightleftharpoons Co^{2+}$	1,84
$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2H_2O$	1,77
$MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- \rightleftharpoons MnO_2 + 2H_2O$	1,69
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$	1,51
$PbO_2 + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2H_2O$	1,45
$Cl_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2Cl^-$	1,36
$Tl^{3+} + 2e^- \rightleftharpoons Tl^+$	1,25
$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2O$	1,23
$2Hg^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Hg$	0,85
$Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$	0,77
$Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu$	0,34
$AgCl + e^- \rightleftharpoons Ag + Cl^-$	0,222
$Hg_2Cl_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2Hg + 2Cl^-$	0,268
$Sn^{4+} + 2e^- \rightleftharpoons Sn^{2+}$	0,15
$2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2$	0,00
$Pb^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Pb$	-0,13
$Sn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Sn$	-0,14
$AgI + e^- \rightleftharpoons Ag + I^-$	-0,15
$PbSO_4 + 2e^- \rightleftharpoons Pb + SO_4^{2-}$	-0,36
$Fe^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Fe$	-0,44
$2CO_2(g) + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2C_2O_4$	-0,49
$Zn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Zn$	-0,76
$2H_2O + 2e^- \rightleftharpoons H_2 + 2OH^-$	-0,83
$Mg^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Mg$	-2,37
$Na^+ + e^- \rightleftharpoons Na$	-2,71
$Ba^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ba$	-2,90
$Li^+ + e^- \rightleftharpoons Li$	-3,04

Nella scheda 2 viene suggerito un possibile assemblaggio, ad uso didattico, della pila Daniell con ponte salino.

*Scheda n. 2 – Costruzione di un ponte salino e assemblaggio della pila Daniell.*

*Si prendono 5 g di polvere di agar-agar si aggiunge a piccole porzioni acqua distillata calda ad intervalli di tempo sino a quando l'agar si è disciolto e si pesa per valutare l'acqua assorbita. Successivamente si aggiunge acqua sino a complessivi 180 g, compresa l'acqua precedentemente assorbita. Si aggiungono 76 g di KCl e si scalda blandamente il tutto, agitando, sino a quando la soluzione è omogenea e consistente. Si riempiono i tubicini ad U, badando che non rimangano bolle di aria, si lasciano raffreddare in modo che il gel coaguli.*

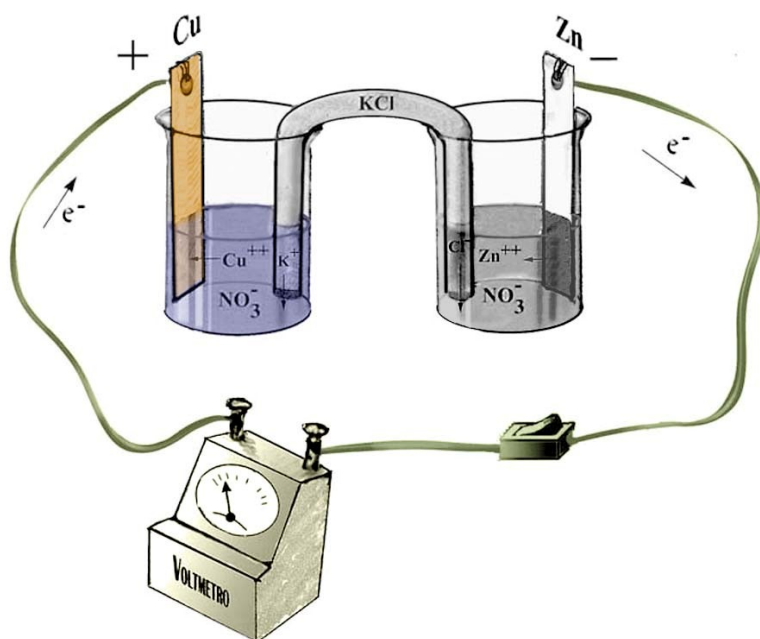


fig. 1

Se il ponte non viene usato, si conserva con le estremità immerse in una soluzione saturata di KCl.

Quindi, come indicato in figura 1, si pongono in un becker ca. 100 mL di soluzione 0.1 M di solfato di rame e si immerge la lamina di rame. In un secondo becker si pone una identica quantità di solfato di zinco sol. 0.1 M e si immerge la lamina di zinco. Con due fili elettrici si collegano la lamina di rame all'ingresso positivo del voltmetro e la lamina di zinco all'ingresso negativo e si pone il ponte salino, badando che non vi siano bolle di aria che interrompono il contatto elettrico e controllando che la temperatura delle soluzioni sia di poco superiore a 20°C.

Se tutto è stato fatto correttamente, sul voltmetro si può osservare una f.e.m. che si avvicina al potenziale di Nernst di circa 1.1 volt, dato dalla differenza:

$$E = E^0_{(Cu^{2+}/Cu)} - E^0_{(Zn^{2+}/Zn)} = 0.34 - (-0.76) = 1.1 \text{ volt}$$

Nelle condizioni nelle quali viene effettuata questa misura la corrente che passa attraverso il circuito è quasi nulla, quindi i contributi dovuti all'effetto Volta e alla caduta ohmica sono assolutamente trascurabili, viceversa per quanto piccolo non si può dire altrettanto per il potenziale di giunzione liquida.

L'apparecchiatura comunemente usata per la determinazione sperimentale della forza elettromotrice di una pila è il potenziometro, schematizzato per sommi capi nella figura 2. Il metodo usato è quello della compensazione. Con riferimento alla figura abbiamo che il filo AB è a sezione costante e quindi la caduta di potenziale lungo il filo varia con la lunghezza del filo stesso, EA è la tensione di una pila campione ad esempio di 2 V, C è un cursore mobile e G un galvanometro. Tra i due estremi del filo AB abbiamo una caduta di potenziale di 2 V, tra i punti A e C la caduta di potenziale sarà necessariamente proporzionale alla lunghezza del tratto AC. Se si inserisce una pila di forza elettromotrice incognita,  $E_x$ , inferiore a 2 V, con le polarità in opposizione alla pila campione, muovendo il cursore possiamo sempre trovare un punto C per il quale non si ha passaggio di corrente, quindi la caduta di potenziale lungo il tratto A e C è proporzionale al potenziale incognito della pila. In altre parole le due forze elettromotrici in opposizione sono in equilibrio.

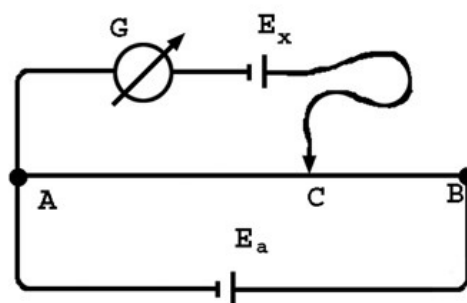


fig. 2

A questo punto possiamo dire che:

$$AB : E_A = AC : E_x$$

da cui si ricava:

$$E_x = (AC / AB) \cdot E_A$$

## Il funzionamento delle celle galvaniche

### Alcuni esempi rilevanti di celle galvaniche

Gli aspetti basilari relativi al funzionamento degli elettrodi e delle pile sono stati illustrati ricorrendo ad esempi particolarmente semplici, ma le celle galvaniche a volte debbono soddisfare esigenze molto specifiche, la loro struttura può essere alquanto più complicata e a prima vista non immediatamente comprensibile.

Ci si può chiedere perché occuparsene visto che questa è una rassegna a carattere generale ad uso dell'insegnante. La ragione sta nel fatto che alcune di queste pile sono famigliari e di uso comune tra gli alunni e altre, singolari per il loro funzionamento, possono sollecitare la loro curiosità e, come i docenti sanno, famigliarità e curiosità sono atteggiamenti molto positivi sui quali si può fare leva per una efficace approccio didattico.

Per una più agevole lettura delle illustrazioni riportate di seguito teniamo presente che i problemi legati al potenziale di giunzione liquida possono essere affrontati con vari tipi di assemblaggio, ad esempio se, come illustrato nella figura 3, abbiamo elettrodi

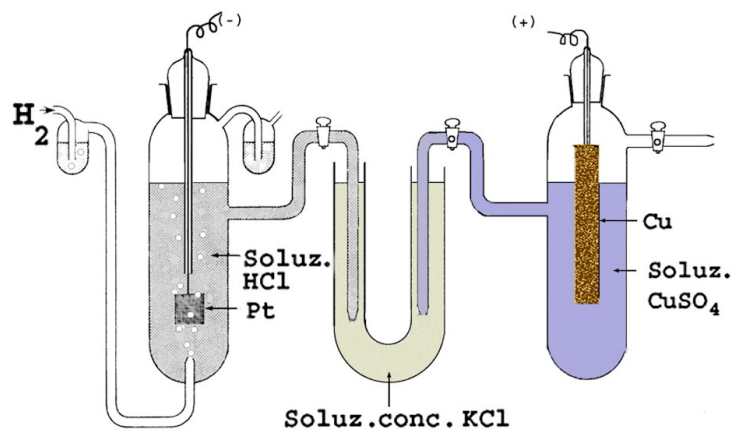


fig. 3

contenuti in recipienti chiusi, il ponte salino può essere realizzato interponendo una soluzione concentrata di KCl.

In molti testi troviamo rappresentato questo tipo di configurazione

*Pila campione.* - Di un certo interesse sono le pile campione, destinate a fornire un valore preciso e costante di potenziale, si richiede che siano fisicamente e chimicamente stabili anche per un lungo periodo, che siano di facile assemblaggio e che forniscano una tensione costante nel tempo e un coefficiente di temperatura non troppo elevato.

La pila Weston soddisfa questi requisiti e presenta la seguente catena elettrodica:2

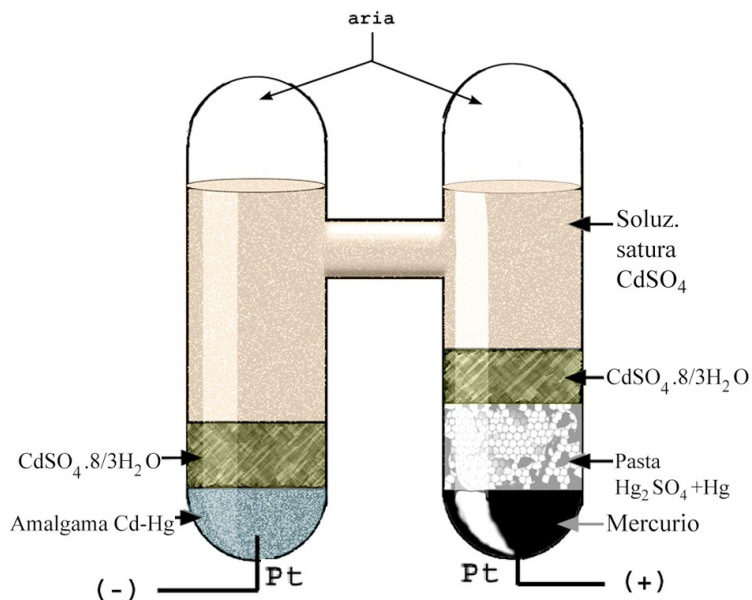
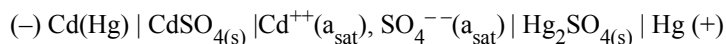
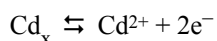


fig. 4

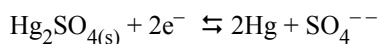


La catena elettrodica può essere meglio compresa guardando lo schema riportato nella figura 4. Il suo coefficiente di temperatura è molto ridotto.

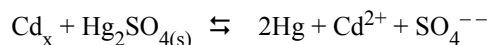
Le due semireazioni corrispondenti ai due elettrodi sono:



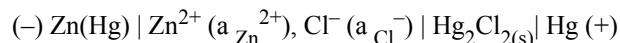
all'anodo e



al catodo, dove x rappresenta la concentrazione del cadmio nell'amalgama. La reazione complessiva è:



In realtà abbiamo due versioni della pila Weston: la versione sopra descritta lavora con solfato di cadmio saturo alla temperatura ambiente e poiché la solubilità del sale varia sensibilmente con la temperatura, si possono osservare piccole variazioni del potenziale; una seconda versione lavora con una soluzione non satura di solfato di cadmio di conseguenza l'attività è pressoché costante e le variazioni del potenziale con la temperatura sono ancora minori. Un'altra pila campione è la pila Helmholtz basata sulla seguente catena elettrodica:



Come si può vedere (fig. 5), anche in questo caso non necessita la presenza di un ponte salino in quanto, essendo la fase liquida una soluzione di cloruro di zinco, un elettrodo è in equilibrio con gli ioni zinco mentre l'altro è in equilibrio con gli ioni cloruro. Anche la pila Helmholtz presenta un basso coefficiente di temperatura.

*Pile a combustione.*- Assolutamente attuali e interessanti sono le pile a combustione. Uno schema molto elementare è riportato in figura 6a dove si vede come i gas interagiscono elettroliticamente dopo essere stati adsorbiti su carbone poroso contenente catalizzatori, in particolare all'anodo reagisce il metano o l'idrogeno e al catodo l'ossigeno. I due elettrodi sono immersi in una soluzione di KOH.

Questo tipo di pile assume ogni giorno maggiore importanza per la loro caratteristica di fornire energia con elevato rendimento e soprattutto un impatto ambientale molto ridotto.

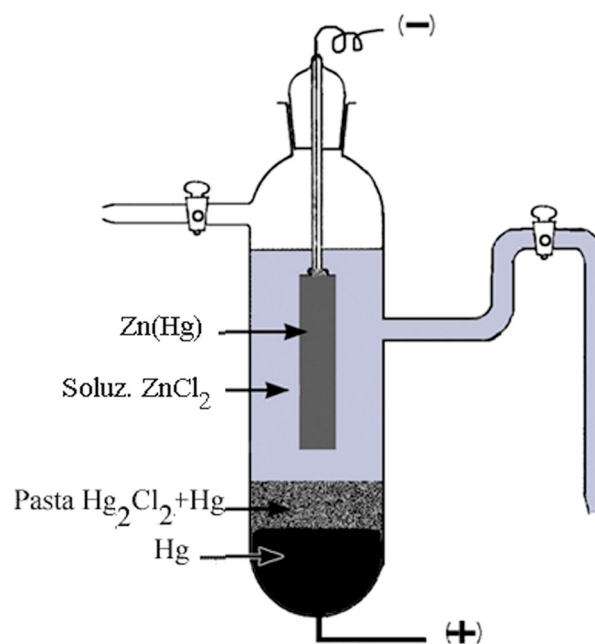
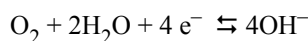
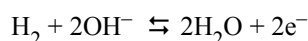


fig. 5

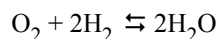
La pila a combustione a idrogeno fondamentale funziona sulla base delle seguenti semireazioni, al catodo:



all'anodo:



La reazione complessiva corrisponde evidentemente alla combustione dell'idrogeno:



Il rendimento della combustione elettrochimica dell'idrogeno è nettamente superiore a quella che si otterrebbe utilizzando la combustione diretta dell'idrogeno.

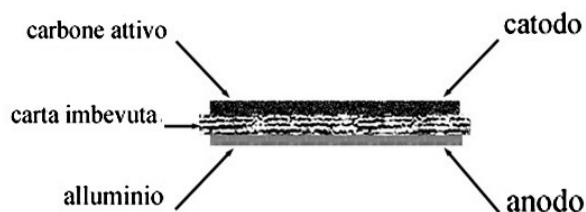


fig. 7

Ovviamente nell'ambito della tecnologia spaziale sono state messe a punto versioni più avanzate (fig. 6b).

*Scheda n.3 Assemblaggio di una pila a ossigeno molto semplice.*

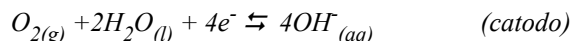
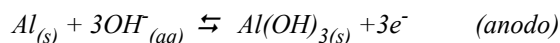
In letteratura (*J. Chem. Ed.*, **84**, 1936, 2007) si trova un interessante suggerimento su come costruire una semplicissima pila a ossigeno. È sufficiente, come indicato in figura 7, ritagliare un pezzo di foglio di alluminio di circa 15x15 cm, a questo si sovrappone un foglio di carta da filtro (30x30cm) che è stato piegato in quattro e impregnato di una soluzione satura di cloruro di sodio, quindi si pone sopra alla carta da filtro umida del



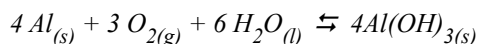
## Il funzionamento delle celle galvaniche

carbone attivo che viene pressato delicatamente con una spatola fino a formare uno strato compatto (Attenzione: il carbone non deve toccare direttamente il foglio di alluminio). Otteniamo così un sandwich. Con un millivoltmetro si può mettere in evidenza la differenza di potenziale di questa cella galvanica.

Volendo aumentare la tensione si può impilare una sull'altra più celle, sempre facendo attenzione che alluminio e carbone non si tocchino, ottenendo così una vera e propria batteria di tipo voltaico. Lo strato di carbone funziona da catodo e l'alluminio da anodo e le due semireazioni sono le seguenti:

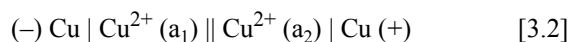


complessivamente:



*Pile a concentrazione.* - Una categoria molto varia e particolare di celle galvaniche sono le *pile a concentrazione*<sup>6</sup>.

Il funzionamento è legato ovviamente ad un processo spontaneo che comporta una diminuzione di energia libera del sistema, solamente che in questo caso non si tratta di una reale trasformazione chimica. Prendiamo ad esempio una cella così concepita:



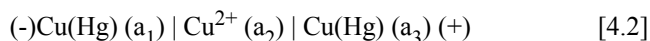
dove  $a_1 < a_2$ , si osserva una differenza iniziale di potenziale. A circuito chiuso, mentre la differenza di potenziale diminuisce, il rame dell'anodo passa in soluzione e  $a_1$  aumenta, viceversa gli ioni della soluzione catodica si riducono a rame metallico,  $a_2$  diminuisce e il processo continua fino a quando  $a_1 = a_2$ .

A questo punto la differenza di potenziale evidentemente è nulla. Il processo spontaneo, che ha prodotto energia elettrica, consiste nella diffusione dell'elettrolita dalla soluzione più concentrata a quella più diluita.

Il potenziale della [3.2] a 298 K è il seguente:

$$\Delta E_{conn.} = 0,029510 \text{ g} \frac{a_2}{a_1}$$

Si possono realizzare anche pile a concentrazione ad amalgama dove in due elettrodi, formati ad esempio da rame amalgamato con mercurio l'attività del rame non è più unitaria. Se i due elettrodi sono immersi nella stessa soluzione abbiamo la seguente pila<sub>3</sub>:



Il potenziale di questa pila sarà dato da:

$$\Delta E_{conn.} = 0,029510 \text{ g} \frac{a_1}{a_3}$$

Se i due elettrodi sono immersi in soluzioni che hanno concentrazione diversa, la catena elettrodica è del seguente tipo:

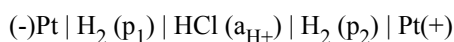


si può facilmente verificare che in questo caso la differenza di potenziale è data da:

$$\Delta E_{conn.} = 0,029510 \text{ g} \frac{a_1 \cdot a_3}{a_2 \cdot a_4}$$

Con il funzionamento della pila  $a_1$  e  $a_3$  diminuiscono mentre  $a_2$  e  $a_4$  aumentano quindi la pila avrà potenziale nullo quando  $a_1 \cdot a_3 = a_2 \cdot a_4$ .

Un'altra interessante tipo di pila, che in un certo senso potrebbe essere considerata dello stesso tipo della pila [4.2], è quella formata da due elettrodi a gas aventi pressioni diverse, immersi nella stessa soluzione che sfruttano la tendenza spontanea di un gas a espandersi da una zona a pressione maggiore  $p_1$ , a una a pressione minore  $p_2$ . La catena galvanica è la seguente:



<sup>6</sup>. Le pile a concentrazione in realtà andrebbero distinte in pile a concentrazione con trasporto e pile a concentrazione senza trasporto, quest'ultime peraltro non sono state prese in esame e quindi la distinzione non si è resa necessaria.

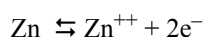
e il potenziale di questa pila, sempre calcolato per semplicità a 298 K, è:

$$\Delta E_{conc.} = \log^{-1}$$

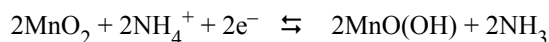
*Pila a secco.*- Questo tipo di pile, dette pile a secco in quanto prive di fasi liquide vere e proprie, per le loro caratteristiche sono particolarmente adatte ad essere commercializzate. La più comune è la pila Leclanché, così chiamata dal nome del suo scopritore.

Essa è costituita da un anodo di zinco metallico che costituisce anche il contenitore della pila e da un catodo di grafite, tra i due elettrodi si trova una pasta gelatinosa di biossido di manganese e di cloruro di ammonio; lo schema in sezione della pila è riportato nella figura 8.

Anche se la stechiometria della reazione non è esattamente nota si può ipotizzare quanto segue. La semireazione anodica è:



mentre la semireazione catodica è:

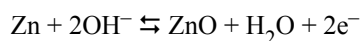


All'anodo l'ammoniaca a sua volta ha la funzione di complessare gli ioni zinco con formazione di  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2]^{++}$ , con l'effetto di mantenere elevato e costante il potenziale ma l'ammoniaca ha la tendenza ad accumularsi formando un velo gassoso attorno al catodo, che progressivamente rimane isolato per cui il potenziale della pila rapidamente decade. La pila Leclanché non è reversibile.

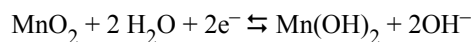
Una evoluzione delle pile a secco sono le cosiddette batte-

rie alcaline. Esse sono riempite da una pasta di biossido di manganese e idrossido di potassio; ai poli la differenza di potenziale è di 1,5 V.

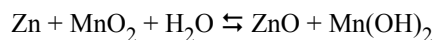
La semireazione anodica è:



mentre la semireazione catodica è:

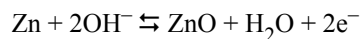


la reazione completa sarà:

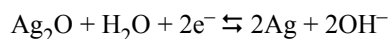


Altre batterie a secco sono le batterie a argento con la tipica forma "a bottone", utilizzano un anodo di zinco e un catodo di argento, l'elettrolita è la solita pasta alcalina a base di KOH la sua differenza di potenziale è di 1,6 V.

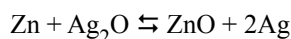
La reazione anodica è la seguente:



quella catodica:



la reazione completa



Dello stesso tipo sono le batterie a mercurio (1,3 V) che però presentano il problema di essere molto inquinanti.

*Batterie e pile reversibili.*- Sono singole celle o serie di celle reversibili, pertanto "ricaricabili". Una delle batterie maggiormente in uso è l'*accumulatore al piombo* utilizzato, come noto, per fornire corrente continua nelle automobili.

Esso è formato da alcune pile al piombo e all'acido solforico collegate in serie, dove ciascuna pila fornisce una tensione di circa 2,2 V.

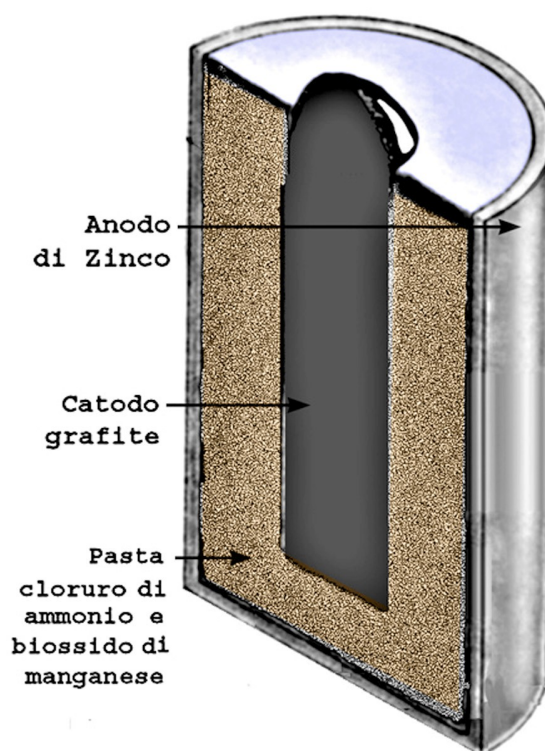
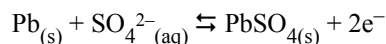


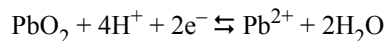
fig. 8

## Il funzionamento delle celle galvaniche

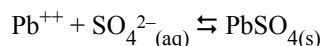
A parte i dettagli costruttivi in ciascuna delle pile la semireazione anodica corrisponde al seguente elettrodo di seconda specie:



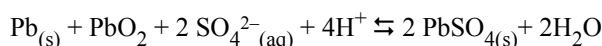
La semireazione catodica corrisponde alla semireazione:



alla quale va sommata la precipitazione degli ioni piombo sotto forma di solfato di piombo insolubile.:



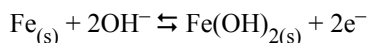
la reazione complessiva è la seguente:



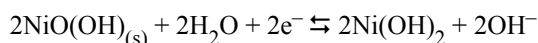
e corrisponde ad un *disproporzionamento inverso* del solfato di piombo.

Il processo di scarica dell'accumulatore può essere invertito attraverso un processo elettrolitico e l'accumulatore può essere ricaricato. Si omettono in questa sede i problemi legati alla loro ricarica.

Più costosi ma con prestazioni molto più brillanti di quelli al piombo sono gli *accumulatori al ferro-nichel*, dove all'anodo si verifica la seguente semireazione:

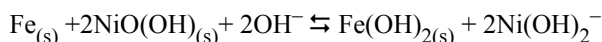


mentre al catodo avviene:



ambidue corrispondono a elettrodi di seconda specie.

La reazione complessiva è:



Una potente pila ricaricabile è il cosiddetto "accumulatore al litio", ce ne sono di vari tipi e tutti hanno prestazioni complessive molto superiori a quelle possedute dalle batterie commerciali precedentemente descritte. Vengono usati praticamente in tutti i dispositivi portatili ad alta tecnologia in particolare nei computer e nei telefoni cellulari.

La struttura è alquanto più complessa delle precedenti, questo tipo di batteria utilizza soluzioni costituite da solventi a elevata costante dielettrica come il carbonato di propilene, carbonato di etilene, dimetilsolfossido ecc., nei quali vengono disciolti sali di litio. All'anodo abbiamo degli "atomi" di litio immersi in strati di grafite, il catodo è un suo sale (solitamente  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ) e l'elettrolita è una soluzione di perclorato di litio ( $\text{LiClO}_4$ ) in etilencarbonato ( $\text{C}_2\text{H}_4\text{CO}_3$ ). La differenza di potenziale ai poli è di 3,7 V.

### Alcune conclusioni

In questo articolo sono stati affrontati alcuni aspetti generali sul funzionamento delle celle elettrochimiche e sulle convenzioni che riguardano la loro rappresentazione e quella degli elettrodi.

In particolare si è cercato di chiarire, senza pretese di eccessivi approfondimenti, i meccanismi attraverso i quali si generano le differenze di potenziale nelle pile.

La conoscenza dei vari tipi di elettrodi è necessaria per una normale programmazione a livello della scuola secondaria ma è indispensabile soprattutto all'insegnante per una corretta lettura del funzionamento dei vari tipi di pile che sono oggetto delle attività di laboratorio. In questo contesto non deve mai essere perso di vista il parallelismo tra reazioni elettrochimiche e reazioni di ossidoriduzione, comprese quelle che si verificano in campo biochimico.

Un minimo di conoscenza del funzionamento degli elettrodi e delle pile serve agli alunni che utilizzano quotidianamente apparati digitali alimentati mediante pile e che hanno occasione di effettuare le esercitazioni di laboratorio o che si troveranno impegnati ad affrontare i problemi della corrosione, dell'energia e dell'ambiente.

I problemi di natura energetica ed ambientale, assieme alle tecnologie digitali e spaziali hanno portato a un forte incremento della ricerca in questo settore e le conoscenze fondamentali di elettrochimica faranno certamente parte del bagaglio culturale di base dei cittadini di domani.

Si lascia alla competenza degli insegnanti l'arduo compito di "estrarre" gli aspetti essenziali e d'individuare i percorsi didattici più efficaci attraverso questa complessa materia.