

LA PILA DI VOLTA, LA PILA “AL LIMONE” E ... LA PILA “AD ACQUA”

Riassunto

In questo articolo viene proposto un esperimento relativo alla pila di Volta e alla pila ad acqua, realizzabile con materiali e reagenti facilmente reperibili anche in scuole non particolarmente attrezzate.

Ciò allo scopo principale di porre in evidenza le reazioni in gioco in tali pile e in quelle “al limone” o simili, basandosi su conoscenze di un corso di chimica di base e prescindendo dall'equazione di Nernst.

INTRODUZIONE

“...Prendete un limone e rotolatelolo schiacciandolo un po’, in modo da rompere una parte dei “sacchetti” di acido in esso contenuti. Piantateci quindi una lamina di rame ed una di zinco, evitando che si tocchino. Fra le lamine si misura una tensione di circa un volt...” Questo è più o meno il procedimento per la “costruzione” della “pila al limone”, riportata ormai in parecchi testi di chimica di base ed in riviste di divulgazione scientifica e relativamente alla quale sono stati pubblicati diversi articoli anche nel Journal of Chemical Education [1-5].

E di solito viene evidenziato che tale pila è basata su quella di Volta, ed inoltre si sottolinea anche che, come conduttore elettrico, è utilizzabile qualsiasi altro frutto od ortaggio, oppure qualsiasi soluzione acquosa di un acido, di una base o di un sale.

Tuttavia nei testi di chimica di base, pur essendo forniti i concetti fondamentali dell'elettrochimica (spesso viene riportata anche la legge di Nernst) non viene data una spiegazione dettagliata del funzionamento della pila di Volta e di quella al limone o simili.

D'altra parte nel Journal of Chemical Education [3 e 5], una trattazione esauriente viene fornita basandosi sull'equazione di Nernst, sovratensione ed altri concetti che spesso non sono

ROBERTO SOLDÀ (*)

LIVIA MERCATO (*)

proponibili a livello di un corso di base. In questo articolo si propone un esperimento, suddiviso in tre fasi, per guidare gli allievi alla comprensione del funzionamento della pila di Volta, di quella “al limone” e di quella “ad acqua”, senza il ricorso all'equazione di Nernst.

Inoltre si pone in evidenza che, allo scopo di alimentare un orologio, un termometro od un calcolatore digitale utilizzando le pile a bottone, si può benissimo usare come elettrolita, invece di un limone od altro frutto od ortaggio, anche acqua di rubinetto.

È necessario comunque che gli allievi siano in possesso dei requisiti relativi a:

- reazioni reversibili ed equilibrio chimico
- velocità di reazione
- acidi e basi, pH
- ossidazione, riduzione e pile
- potenziali di riduzione standard e loro applicazione.

Questo esperimento può collegarsi adeguatamente con quello proposto in quasi tutti i testi di chimica di base e relativo alle pile, poiché pure in questo caso l'obiettivo principale, anche se non l'unico, è l'allestimento di dispositivi sperimentali idonei a fornire energia elettrica sfruttando reazioni di ossidazione e la misura delle corrispondenti FEM.

Però, allo scopo di comprendere il funzionamento ed i limiti della pila di Volta e di quella al limone, è consigliabile che esse siano proposte alla fine dell'esperimento relativo alle pile o in uno successivo.

Infatti gli studenti devono essere in grado di:

- porre in relazione i risultati sperimentali con le reazioni redox coinvolte nel-

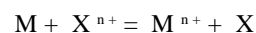
le pile

- individuare le semireazioni di ossidazione e riduzione e cogliere il nesso tra tali semireazioni e l'anodo ed il catodo di una pila

- comprendere l'importanza fondamentale della separazione delle due semireazioni redox e la funzione del ponte salino in una pila

- prevedere, in base al principio di Le Chatelier, la variazione della FEM di una pila al variare delle concentrazioni delle specie implicate nella reazione redox di una pila (assumendo che le concentrazioni siano identificabili con le attività)

Inoltre poiché, in seguito all'esperimento con le pile, i ragazzi di solito ritengono che, per costruire una pila basata su una reazione redox del tipo:



(ove: M = metallo e X = un altro metallo o H),

sia indispensabile anche la presenza iniziale dei prodotti, è necessario sottolineare che tale condizione non è vincolante. È invece assolutamente necessario che M tenda a reagire spontaneamente con X^{n+} .

CENNI STORICI E TEORICI

Nel 1799 Alessandro Volta, utilizzando piastrine di rame (o argento) e di zinco e tessuto imbevuto di soluzione salata o acida, costruì il primo dispositivo in grado di produrre corrente elettrica.

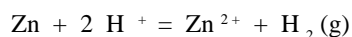
E con tale invenzione il panorama applicativo mutò drasticamente, in quanto si ebbe un rapido sviluppo delle applicazioni dell'elettricità in tutti i settori della vita quotidiana, oltre ad un grande ampliarsi della ricerca scientifica dalla fisica alla chimica ed alla biologia.

Tuttavia la pila di Volta presentava, come noto, diversi inconvenienti dovuti

anche al fatto che i reagenti erano posti a contatto diretto. Diversi furono i tentativi di risolvere tali inconvenienti mediante la separazione dei reagenti e, a tale proposito, soluzioni più o meno efficaci furono proposte da altri ricercatori.

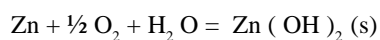
L'esperimento, proposto in questo articolo, è facilmente realizzabile in qualsiasi scuola ed ha lo scopo di fare comprendere:

- che la pila di Volta e le altre simili in ambiente acido hanno in comune la reazione redox:



- che tali pile sono soggette a limitazioni dovute non solo al fenomeno della polarizzazione, ma anche alla circostanza che questa reazione viene realizzata senza separare i reagenti, cioè trasgredendo una delle condizioni fondamentali per evitare il corto circuito interno.

A completamento dell'esperimento viene proposta anche la costruzione della pila ad acqua, evidenziando che in essa la reazione redox in gioco non è quella riportata sopra, bensì la seguente:



e che in questo caso, a differenza di quanto avviene nella pila di Volta ed in quella al limone, non si ha il corto circuito interno, perchè lo Zn, da pH = 7 a pH = 13, reagisce con O₂ e H₂O passivandosi e tale passivazione lo rende inattaccabile ulteriormente [6].

MATERIALI E PROCEDIMENTO

Per quanto riguarda i materiali necessari, si può fare riferimento a quelli degli esperimenti:

- scambio di elettroni tra ioni in soluzione e metalli
- reazioni redox e pile

In particolare per quanto riguarda lo Zn, si usano le comuni lamine di Zn (reperibili anche presso i lattonieri) usate in tali esperimenti e comunque non Zn di elevato grado di purezza. Inoltre, per le misure di FEM, si deve usare un tester digitale e non un tester analogico, la cui resistenza d'ingresso sarebbe troppo bassa.

Infine per dimostrare che la potenza prodotta da due pile in serie può fare funzionare, per tempi abbastanza lunghi, strumenti che abbiano un assorbimento di corrente < 50 x 10⁻⁶ A, è

Marzo - Aprile 2003

necessario disporre di orologi o termometri o calcolatori con display a cristalli liquidi alimentati da "pile a bottone".

Per il procedimento, si può seguire un itinerario come di seguito indicato od uno analogo.

Prima fase

Comportamento di Zn e Cu a contatto con una soluzione acquosa di H₂SO₄ con pH compreso fra 2 e 2,5 (pH succo di limone = 2,3 e pH di una soluzione acquosa di H₂SO₄ 10⁻² N = 2,1)

Questa prima parte dell'esperimento ha lo scopo di preparare gli allievi alla costruzione della pila di Volta ed a "scoprire" il funzionamento di essa e delle altre analoghe. In questa fase i ragazzi si rendono conto che lo Zn, al contrario di Cu, in soluzione **acida** reagisce con gli ioni H⁺ sviluppando H₂.

Procedimento

Dopo aver pulito con carta vetrata le lamine di Zn e Cu, si pongono a contatto con la soluzione in esame in un becher, come sotto:

- 1) Zn + soluzione acida (pH < 2,5)
- 2) Cu + " " "
- 3) Zn + Cu + " " "
- 4) Zn + acqua potabile con pH ≥ 7

(Se il pH dell'acqua non fosse neutro o alcalino, lo si corregge aggiungendo soluzione diluita di NaOH)

- 5) Cu + " "
 - 6) Zn + Cu + " "
- senza collegare Zn e Cu e si riportano in una tabella le osservazioni relative ad ogni prova.

Le osservazioni relative alle prove 4), 5) e 6) devono essere protratte per almeno mezz'ora e si utilizzano nella terza fase dell'esperimento.

Domande

- In base alle vostre osservazioni e conoscenze, quale delle seguenti reazioni avviene *spontaneamente* nelle prove 1) e 3) ?

- A) $\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} = \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$
 - B) $\text{Cu} + 2 \text{H}^+ = \text{Cu}^{2+} + \text{H}_2 (\text{g})$
 - C) $\text{Cu} + \text{Zn}^{2+} = \text{Cu}^{2+} + \text{Zn}$
 - D) $\text{Zn} + 2 \text{H}^+ = \text{Zn}^{2+} + \text{H}_2 (\text{g})$
 - E) $\text{Zn} + \frac{1}{2} \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{Zn}(\text{OH})_2 (\text{s})$
- bianco

- Dopo avere scelto la reazione redox che avviene *spontaneamente*, scrivere le due semireazioni che *formalmente* evidenziano il trasferimento di elettro-

ni dal metallo che si ossida alla specie che si riduce.

È importante che nella discussione relativa a tali prove, oltre a chiarire eventuali incomprensioni, venga commentata in dettaglio ogni reazione ipotetica proposta, sottolineando in particolare che la reazione E) potrebbe avvenire spontaneamente, ma non spiegherebbe lo sviluppo di H₂.

Seconda fase

La pila di Volta e l'influenza della variazione delle concentrazioni di Zn²⁺ e H⁺ sulla FEM della pila:

Zn/soluzione di H₂SO₄ con pH < 2,5/ Cu

È necessario premettere che le misure di tensione, da effettuarsi in questa seconda fase, si possono considerare approssimativamente uguali alle FEM, se si ammette che:

- l'intensità di corrente sia trascurabile
- la velocità di dissoluzione dello Zn sia così piccola da poter essere trascurata [5].

Ciò premesso, questa seconda fase permette agli allievi di "scoprire" che:

- la pila di Volta, quella al limone, ecc., nonostante gli inconvenienti che derivano dalla non separazione delle semireazioni redox, sono dispositivi in grado di fornire energia elettrica,
- applicando il principio di Le Chatelier, la reazione redox in gioco nella pila di Volta (e analoghe) in **ambiente acido** è effettivamente la (D): infatti la FEM diminuisce sia aumentando la [Zn²⁺], sia diminuendo la [H⁺]

- quando la pila di Volta opera a circuito *chiuso* si osserva effettivamente lo sviluppo di H₂ ad entrambi gli elettrodi - al posto della lamina di Cu si può usare anche un altro supporto conduttore, a condizione che sia diverso da Zn e non reagisca con H⁺: infatti il Cu funziona solo come elettrodo ausiliario

Procedimento

1) Dopo la solita pulizia con carta vetrata, si immergono le lamine di Zn e Cu nella soluzione acquosa di H₂SO₄ contenuta in un becher, si misura la tensione e si annota.

2) Si ripete 1) ma dopo avere aggiunto 5 mL di soluzione acquosa di ZnSO₄ 1 M.

3) Si ripete 1) ma dopo avere aggiunto NaOH 1 M, goccia a goccia, finché la soluzione acquosa assume un pH circa uguale a 6.

4) Si ripete 1) e, collegando i due elet-

trodi con un filo metallico, si osservano i fenomeni agli elettrodi per circa 15 minuti. Quindi si stacca il filo e si misura la FEM confrontandola con quella misurata in 1).

5) Si ripete 1) ma usando, invece della lamina di Cu, un elettrodo di grafite (ricavabile da pile esaurite) oppure una mina di matita.

Domande

- È possibile affermare che la reazione (D), nella prima domanda della prima fase dell'esperimento, viene realizzata per via elettrochimica nella pila di Volta?

- Avvalendosi del principio di Le Chatelier, interpretare le variazioni della FEM in 2) e 3) rispetto a quella misurata in 1)

- Se Zn^{2+} non fosse un prodotto e H^+ non fosse un reagente della reazione in gioco nella pila di Volta, quali effetti avrebbero avuto sulla FEM le variazioni di concentrazione di Zn^{2+} e H^+ apportate rispettivamente in 2) e 3)?

- Quali deduzioni si possono trarre dalla prova in 4)?

- Perché usando un elettrodo di grafite invece della lamina di Cu si ottiene la stessa FEM che in 1)?

È ovvio che nella discussione relativa a questa fase, si devono porre in evidenza gli inconvenienti della pila di Volta, di quella al limone, ecc. rispetto a quella di Daniell ed alle attuali.

Terza fase

Comportamento di Zn e Cu in acqua potabile con pH neutro o alcalino e la pila "ad acqua".

Nella prima fase gli studenti hanno "scoperto" che anche a pH neutro o alcalino lo Zn reagisce *spontaneamente* (in questo caso lo Zn a contatto con l'acqua si ricopre di una pellicola biancastra) ma non si ha formazione di H_2 .

Il mancato sviluppo di H_2 e la formazione della pellicola biancastra inducono ad ipotizzare che non avvenga la reazione (D), bensì la reazione (E) riportata nella prima domanda della prima fase.

La pila ad acqua sfrutta tale reazione redox.

Per visualizzare inequivocabilmente, nella zona catodica, la formazione di ioni OH^- dovuti, in questo caso alla

semireazione di riduzione dell' O_2 atmosferico, si aggiungono alcune gocce di un indicatore con un opportuno pH di viraggio (ad esempio la fenolftaleina). È interessante notare che la FEM della pila ad acqua è circa 1,06 V, mentre la FEM della pila di Volta, nelle condizioni sperimentali usate in questo esperimento, risulta circa 0,96 V.

Procedimento

Dopo aver pulito con carta vetrata le lamine di Zn e Cu, si costruisce la pila ad acqua semplicemente ponendo le due lamine in acqua.

Zn / acqua potabile / Cu
con pH neutro o alcalino

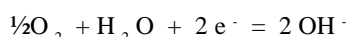
Si misura la tensione fino a che la lettura risulta stabile (circa 10 minuti) e si annota. Aggiungendo quindi alcune gocce di indicatore di pH, si annotano le osservazioni.

Infine, usando come contenitori per l'acqua due becher piccoli o due vasetti di vetro ed immergendo in ognuno due laminette (o fili) di Zn e Cu, si collegano in serie le due pile e si utilizzano al posto della pila a bottone per alimentare un orologio o un contatore o un termometro digitale.

Dopo una settimana, misurare la tensione ed osservare i fenomeni agli elettrodi.

Domande

- Sapendo che la semireazione di riduzione dell' O_2 atmosferico è:



e che la reazione di ossidazione dello Zn è quella nota, scrivere la reazione redox complessiva implicata nella pila ad acqua.

- Perché si forma $Zn(OH)_2$?

- Calcolare le FEM° relative alle reazioni (D) e (E) riportate nella prima domanda relativa alla prima fase dell'esperimento e, in base a tali valori, dire quale delle due reazioni ha maggiore "tendenza ad avvenire" in condizioni standard.

CONSIDERAZIONI FINALI

In riferimento all'ultima domanda sopra riportata si ritiene opportuno far notare che, introdotti i potenziali

standard, sarebbe interessante approfondire gli aspetti termodinamici e cinetici relativi alle due reazioni (D) e (E) sopra citate.

Ciò è possibile in quanto, come è noto, una previsione riferita allo stato standard è applicabile anche a condizioni differenti da quelle standard, se la FEM° di una reazione chimica è maggiore di almeno 0,2 V - 0,3 V (sia negativo che positivo).

Facendo osservare che in condizioni standard a pH = 0, si ha:

per la (D): $FEM^\circ = 0 - (-0,76) = +0,76V$
per la (E): $FEM^\circ = 1,23 - (-0,76) = +1,99V$

si potrebbe spiegare che la (E), cioè l'ossidazione dello Zn con riduzione dell' O_2 , sarebbe favorita termodinamicamente rispetto alla (D) **anche in ambiente acido**. Tuttavia dagli esperimenti risulta che in soluzione acida si nota sviluppo di H_2 e che tale sviluppo si annulla o quasi, solo se la soluzione passa da acida a neutra.

RINGRAZIAMENTI

Si ringraziano per la preziosa collaborazione i periti tecnici:

Sig. **Bartolomeo Di Lorenzo**, Sig. **Pietro De Rosa** e Sig. **Raffaele Adornato**.

Si ringraziano inoltre la prof. **Laura Del Giudice** ed il prof. **Ermanno Niccoli** per alcune utili osservazioni e l'interesse dimostrato per questo lavoro.

Infine un ringraziamento è dovuto anche ai **Revisori** e al prof. **Paolo Mirone** per i suggerimenti e consigli che hanno contribuito al miglioramento di questo articolo.

BIBLIOGRAFIA

- [1] J. D. Worley, J. Fournier, *J. Chem. Educ.*, **65**, 158, (1988)
- [2] T. M. Letcher, A. W. Sonemann, *J. Chem. Educ.*, **69**, 157, (1992)
- [3] P. B. Kelter, J. D. Carr, T. Johnson, C. M. Castro - Acuna, *J. Chem. Educ.*, **73**, 1123, (1996)
- [4] D. J. Swartling, C. Morgan, *J. Chem. Educ.*, **75**, 181, (1998)
- [5] J. Goodisman, *J. Chem. Educ.*, **78**, 516, (2001)
- [6] G. Charlot, *Analisi Chimica Qualitativa*, Piccin Editore, Padova, 1977