

Unità Didattica N° 26

La conduzione elettrica nelle soluzioni elettrolitiche

- 1) La dissociazione elettrolitica
- 2) Elettrolisi
- 3) Pressione osmotica
- 4) Energia chimica
- 5) Potenziale di un elettrodo
- 6) Serie elettrochimica degli elementi
- 7) La pila di Volta
- 8) La pila Daniel
- 9) Accumulatori

Unità Didattica N° 26 : La conduzione elettrica nelle soluzioni elettrolitiche**La dissociazione elettrolitica**

Noi abbiamo definito **conduttore di corrente elettrica** un qualsiasi corpo che si lasci attraversare da cariche elettriche. **I conduttori metallici** o **conduttori di prima classe** sono caratterizzati da corpuscoli liberi carichi di elettricità negativa che sono gli **elettroni di conduzione**. Altri conduttori di corrente sono gli **elettroliti** o **conduttori di seconda classe** caratterizzati dal fatto che, attraversati dalla corrente elettrica, danno luogo ad una **migrazione misurabile di materia ed a fenomeni chimici presso gli elettrodi**, cioè sono caratterizzati da corpuscoli liberi portatori sia di materia sia di elettricità positiva e negativa, che sono gli **ioni**. L'esperienza mostra che sono elettroliti le **soluzioni di acidi, basi, sali** in un solvente ad alta costante dielettrica; quindi, essenzialmente, le soluzioni acquose. Avvertiamo che si dà talora il nome di **ELETTROLITO** non soltanto alla soluzione conduttrice, ma anche al solo soluto. I conduttori di seconda classe sono, di solito, allo stato liquido. Per farli attraversare dalla corrente, essi si pongono in una **CELLA ELETTROLITICA** o **VOLTAMETRO**, consistente in un recipiente a pareti isolanti (per esempio vetro) che porta ai due suoi estremi due **ELETTRODI** che sono, di regola, due conduttori metallici immersi nell'elettrolito e tenuti a potenziale differente mediante una dinamo o una batteria di pile o di accumulatori. E' **ANODO (CATODO)** l'elettrodo positivo (negativo). Il recipiente e gli elettrodi di una cella elettrolitica possono assumere le forme più svariate. Le leggi che regolano la conduzione elettrolitica possono dividersi in due gruppi: **leggi che sono comuni alla conduzione metallica** e **leggi caratteristiche della conduzione elettrolitica**.

■ Se in un **voltmetro** poniamo acqua distillata e colleghiamo i suoi elettrodi con i morsetti di un generatore di corrente, allora, un amperometro inserito nel circuito esterno non segnala passaggio di corrente. L'**acqua distillata è un isolante**. Ma se sciogliamo nell'acqua pura, anche in percentuali molto basse, un **acido** o un **sale** o una **base**, allora l'amperometro segnala un passaggio di corrente. **Queste soluzioni si dicono elettrolitiche e sono conduttori di corrente**. La conduzione nelle sostanze elettrolitiche si spiega in base alla **teoria della dissociazione elettrolitica** formulata dal fisico svedese **Svante Arrhenius** (1887).

Unità Didattica N° 26 : La conduzione elettrica nelle soluzioni elettrolitiche

Questi formulò l'ipotesi che le molecole degli acidi, delle basi e dei sali in soluzione e per il solo fatto di trovarsi in soluzione si **dissociano in ioni positivi e ioni negativi**. Questi, se sottoposti all'azione di un campo elettrico, si spostano nel solvente e producono una corrente elettrica. Dicesi **GRADO di DISSOCIAZIONE** dell'elettrolita il valore α del rapporto tra il numero (n) delle molecole dissociate ed il numero totale (N) delle molecole che sarebbero presenti nella soluzione se non intervenisse il fenomeno della dissociazione: $\alpha = \frac{n}{N}$ con $0 \leq \alpha \leq 1$

$\alpha=1$ dissociazione completa $\alpha=0$ dissociazione nulla

α per una dato **SOLVENTE** e un dato **SOLUTO** dipende ancora dalle condizioni fisiche (per esempio dalla temperatura) e cresce, in generale, con la diluizione della soluzione .

■ Pertanto la **DISSOCIAZIONE ELETTROLITICA** consiste nella dissociazione in ioni di un acido o di un sale o di una base, cosa che avviene spontaneamente all'atto della soluzione (quando cioè il soluto viene posto nel solvente) indipendentemente dal fare passare o meno la corrente attraverso la soluzione. Inoltre le ipotesi di Arrhenius spiegano l'aumento della pressione osmotica per le soluzioni di sali, acidi e basi. In una soluzione elettrolitica si immagina che una certa percentuale delle molecole dell'elettrolita disciolto sia **DISSOCIATA IN IONI** . Ogni molecola dissociata dà luogo a due o più ioni, che sono porzioni di molecole aventi delle valenze non saturate, ma in compenso sono cariche di elettricità.

Alla presenza di questi ioni è dovuta la conducibilità degli elettroliti.

Ogni molecola, inizialmente neutra, dissociandosi dà luogo ad almeno un ione carico positivamente (**CATIONE**) e ad almeno un ione carico negativamente (**ANIONE**). La somma algebrica delle cariche degli ioni generati dalla molecola è nulla. In un **ANIONE**, ogni valenza non satura è "saturata", per così dire, da un elettrone. Quindi l'**ANIONE** porta per ogni sua valenza la carica elementare negativa $<-e>$ pari a quella di un elettrone. In un **CATIONE** ogni valenza non satura è "saturata", per così dire, dalla mancanza di un elettrone. Quindi le corrisponde la carica elementare $<+e>$. Sono **ANIONI** i metalloidi, i radicali acidi, l'ossidrile **OH**; sono **CATIONI** i metalli, i gruppi a funzione metallica, l'idrogeno acido.

CATIONE (ANIONE) significa ione che va la **catodo (anodo)**.

Unità Didattica N° 26 : La conduzione elettrica nelle soluzioni elettrolitiche

CATIONI

ANIONI

1 m.d. di HCl dà :	$\mathbf{H^+}$ (monovalente)	$\mathbf{Cl^-}$ (monovalente)
1 m.d. di H_2SO_4 dà :	$\mathbf{H^+}$	$\mathbf{HSO_4^-}$
(acido solforico) (ionizzazione primaria, predominante nelle soluzioni concentrate)	$\mathbf{2H^+}$	$\mathbf{SO_4^{--}}$
	(ionizzazione secondaria , predominante	nelle soluzioni diluite)
1 m.d. di NaCl dà :	$\mathbf{Na^+}$	$\mathbf{Cl^-}$
1 m.d. di NaOH dà :	$\mathbf{Na^+}$	$\mathbf{OH^-}$
1 m.d. di CuSO_4 dà :	$\mathbf{Cu^{++}}$	$\mathbf{SO_4^{--}}$
(1 m.d.= 1 molecola dissociata)		

Spiegazione della dissociazione elettrolitica

Il legame chimico dei sali, degli acidi, delle basi è un legame **ETEROPOLARE** (o **ionico** o **eterovalente**), cioè la molecola è costituita da ioni aventi segno opposto.

La molecola di **CLORURO di SODIO** NaCl è costituita da uno ione Na^+ e da uno ione Cl^-

che si attraggono secondo la legge di Coulomb:
$$F_0 = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{r^2}$$

(r = distanza fra i due ioni presenti nella molecola)

Se ora una molecola di questo tipo viene posta in un solvente avente una elevata costante dielettrica relativa come l'acqua ($\epsilon_r = 80$), la forza coulombiana che si esercita fra i due ioni viene ad essere

fortemente indebolita in quanto diventa
$$F = \frac{F_0}{\epsilon_r} = \frac{F_0}{80}$$

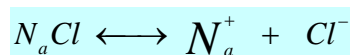
Le molecole di acqua circondano ogni molecola di soluto e con la loro presenza determinano un indebolimento della forza coulombiana di attrazione fra i due ioni. Inoltre si tenga presente che non tutte le molecole di una sostanza elettrolitica si scindono in ioni all'atto della costituzione della soluzione. Per rendersi conto di questo fatto, supponiamo di avere una soluzione di NaCl . Entro l'acqua vi sono ioni Na^+ , ioni Cl^- , molecole neutre di NaCl e molecole di H_2O .

Sia gli ioni che le molecole neutre si muovono attraverso il liquido a causa dell'agitazione termica.

Se uno ione Na^+ passa molto vicino ad uno ione Cl^- si forma, a causa delle forze di attrazione

Unità Didattica N° 26 : La conduzione elettrica nelle soluzioni elettrolitiche

elettrostatica, una molecola neutra di N_aCl . D'altra parte una molecola neutra di N_aCl può subire un urto così violento da parte delle molecole di acqua da scindersi in due ioni N_a^+ e Cl^- . Questo processo tende ad aumentare il numero di ioni contenuti nella soluzione mentre la ricombinazione tende a diminuire tale numero: si raggiunge così un equilibrio dinamico nel senso che, data una soluzione di una determinata sostanza ad una certa temperatura e concentrazione, il numero di molecole che si scindono per urto in un tempo t è uguale, in media, al numero di coppie di ioni che si ricombinano nello stesso tempo t . In queste condizioni la frazione di molecole dissociate resta costante nel tempo :



ELETTROLISI

Originariamente l'**elettrolisi** indicava il processo di **separazione (LISI)** dei componenti di una soluzione elettrolitica per effetto della corrente elettrica. Quindi l'**ELETTROLISI** consisteva nella decomposizione di un composto chimico (**SALE, ACIDO, BASE**) per passaggio di corrente elettrica in una soluzione elettrolitica. Oggi, più genericamente, sotto il nome di **ELETTROLISI** vengono comprese tutte le trasformazioni chimiche che avvengono durante il passaggio di corrente elettrica in un **SISTEMA ELETTROCHIMICO** costituito da un elettrolita (soluzione acquosa di un sale, di una base, di un acido) a contatto di due **ELETTRODI METALLICI** tra i quali si applica una **d.d.p.** continua mediante un generatore. Per effetto del campo elettrico venutosi così a creare tra gli elettrodi, i **CATIONI** e gli **ANIONI** presenti nell'elettrolita per effetto della dissociazione elettrolitica migrano rispettivamente verso il **CATODO** (dove si **riducono** cioè acquistano elettroni) e verso l'**ANODO** (dove si **ossidano** cioè cedono elettroni). Quando gli ioni, cedendo le loro cariche, diventano neutri possono svilupparsi allo stato gassoso, o depositarsi sugli elettrodi o reagire con la soluzione oppure con gli elettrodi stessi. Il passaggio della corrente nell'elettrolita consiste nella migrazione di questi ioni ai rispettivi elettrodi. Però convenzionalmente abbiamo stabilito che il passaggio della corrente è dovuto alle cariche positive, il **verso della corrente convenzionale** nell'elettrolita è quello dei cationi, sicché nella relazione $i = \frac{q}{t}$, q esprime il numero di cariche positive che nel tempo t attraversano una qualunque sezione dell'elettrolita. L'elettrolisi è regolata dalle due **LEGGI di FARADAY**, da questi scoperte sperimentalmente ed oggi dimostrate teoricamente.

Unità Didattica N° 26 : La conduzione elettrica nelle soluzioni elettrolitiche

Esse si riassumono nell'uguaglianza: $m = k \cdot \frac{A}{z} \cdot q = k \cdot \frac{A}{z} \cdot i t$ con $k = \frac{1}{e \cdot N_A}$

Il prodotto $e \cdot N_A$ dicesi **COSTANTE di FARADAY**.

Vediamo qual è la massa che si deposita ad uno dei due elettrodi (ad esempio l'anodo).

ze = quantità di elettricità trasportata da un anione di valenza z

$q = n \cdot ze$ = quantità di elettricità trasportata da n **anioni**

$n = \frac{q}{ze}$ = **numero di anioni** trasportati dalla carica q

Se m_a è la massa di ciascun atomo che si deposita all'anodo, la **massa totale m** della sostanza

depositata all'anodo è: $m = n \cdot m_a = \frac{m_a q}{ze}$

Ma dalla chimica sappiamo che: $m_a = \frac{A}{N_A} = \frac{\text{massa atomica dell'elemento}}{\text{numero di Avogadro}}$

per cui possiamo scrivere: $m_a = \frac{1}{e \cdot N_A} \cdot \frac{A}{z} \cdot q = \frac{1}{e \cdot N_A} \cdot \frac{A}{z} \cdot i t$

Se al posto della carica $\langle e \rangle$ dell'elettrone sostituiamo la carica $\langle e \rangle$ del protone abbiamo la massa di sostanza che si deposita al catodo.

Le due leggi di Faraday possono essere enunciate anche così:

Prima legge di Faraday

Qualunque sia la natura dei processi che si svolgono durante l'elettrolisi, la massa m della sostanza che si deposita presso ciascun elettrodo è direttamente proporzionale alla quantità di elettricità $q = i t$ passata attraverso la soluzione. Questa legge esprime il fatto che ogni ione di una determinata sostanza è sempre associato alla stessa carica elettrica.

SECONDA LEGGE DI FARADAY

La massa m di sostanza che si raccoglie a ciascun elettrodo (di un voltmetro) è direttamente proporzionale al suo equivalente chimico $\frac{A}{z}$.

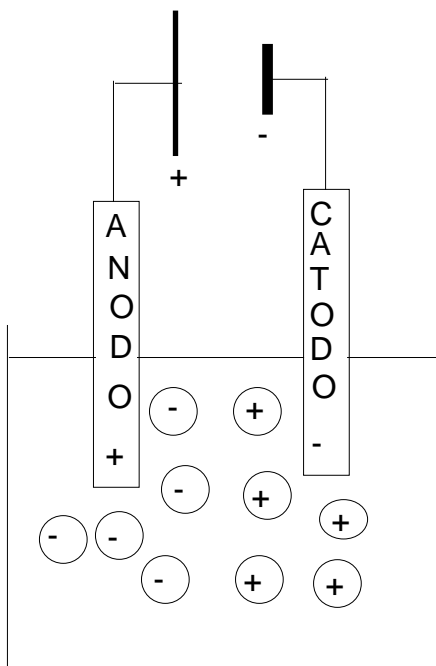
Questa legge esprime il fatto che la valenza di uno ione non è altro che il numero di cariche elettriche portate dallo stesso ione:

Unità Didattica N° 26 : La conduzione elettrica nelle soluzioni elettrolitiche

un **grammoatomo** di un elemento monovalente o mezzo **grammoatomo** di un elemento bivalente sono associati (trasformati in ioni) alla stessa quantità di elettricità.

Se $q=1\text{coulomb}$ coulomb , $\epsilon=m$, cioè l'**equivalente elettrochimico** di una sostanza rappresenta numericamente la massa di sostanza che si deposita presso ciascun elettrodo quando nel voltmetro passa 1 coulomb di elettricità .

$$\text{equivalente elettrochimico} = \frac{\begin{cases} \text{massa liberata ad uno degli elettrodi quando} \\ \text{nel voltmetro passano } q \text{ coulomb di elettricità} \end{cases}}{\text{quantità di elettricità che passa nel voltmetro}}$$



ELETTROLISI :

- 1) i cationi , ioni positivi ,
si dirigono al catodo ,
elettrodo negativo
- 2) gli anioni , ioni negativi ,
si dirigono all ' anodo ,
elettrodo positivo

$$\frac{A}{z} = \text{equivalente chimico} , \quad \epsilon = \frac{m}{q} \text{ equivalente elettrochimico}$$

$$\frac{A}{z} \text{ grammi} = \text{grammo equivalente} \text{ dell'elemento considerato}$$

$$m = \frac{1}{e N_A} \cdot \frac{A}{x} \cdot i t \quad \left\{ \begin{array}{l} m \text{ in grammi} \\ A \text{ grammo atomo dell'elemento considerato} \\ I \text{ in ampere ; } t \text{ in secondi} \\ z \text{ numero puro} \\ e N_A = 96490 \text{ C} \end{array} \right.$$

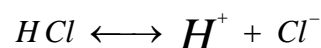
Esempi di elettrolisi

1) Elettrolisi senza reazioni secondarie

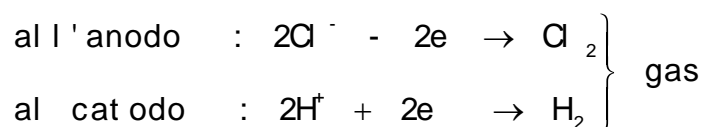
<< Elettrolisi dell'acido cloridrico HCl >>

Poniamo in un voltmetro di **Hoffmann** una soluzione diluita di acido cloridrico HCl . Supponiamo che gli elettrodi del voltmetro siano chimicamente inattivi, cioè siano di platino .

a) L'**acido cloridrico** diluito in acqua si dissocia secondo lo schema:



Gli ioni H^+ e Cl^- si disperdono tra le molecole di acqua H_2O . A circuito chiuso gli **anioni** Cl^- si dirigono all'anodo a cui cedono l'elettrone eccedente per ritornare atomo di cloro allo stato gassoso. I **cationi** H^+ si dirigono al catodo dal quale prelevano l'elettrone di cui sono privi per ritornare idrogeno H allo stato gassoso. In tutti e due i casi, sia **H** che **Cl** si uniscono a due a due per formare molecole biatomiche. Le due reazioni chimiche sono:



L'idrogeno ed il cloro, che si sviluppano allo stato aeriforme, non danno luogo a reazioni chimiche secondarie né con la soluzione né con gli elettrodi .

LA PILA di VOLTA

Una **pila elettrica è un dispositivo capace di convertire l'energia chimica in energia elettrica**. In linea di massima essa risulta costituita da una o più soluzioni elettrolitiche nelle quali vengono immersi due elettrodi, costituiti generalmente da due metalli differenti. La prima pila elettrica venne realizzata nel 1792 da Volta con dischi di rame e di zinco posti alternativamente uno sull'altro in modo da disporsi secondo coppie separate da dischi di panno impregnati di acido solforico. **Questa pila si esauriva presto**. Essa fu sostituita da un'altra costituita da un bicchiere contenente una soluzione di acido solforico, in cui sono immersi due elettrodi, uno di zinco Zn e l'altro di rame Cu , ai quali sono fissati due serrafili che rappresentano i due poli della pila.

Unità Didattica N° 26 : La conduzione elettrica nelle soluzioni elettrolitiche

CIRCUITO APERTO

Tra rame e zinco si stabilisce una **d.d.p.** che prende il nome di *f.e.m.* (ε) della pila. Per spiegare questo fenomeno dobbiamo rifarci alle nostre cognizioni sulla struttura dei solidi.

In un solido gli atomi sono strettamente impacchettati in una struttura ordinata che si chiama **RETICOLO**. Ciò vale anche per i metalli, nei quali però il reticolo non è costituito da atomi neutri, ma da ioni. Attorno ad essi circolano liberamente gli elettroni di conduzione che in origine gli appartenevano in modo che nel suo complesso il metallo è elettricamente neutro. Ma al contatto della soluzione di acido solforico H_2SO_4 , lo zinco cede ioni positivi **caricandosi negativamente**. Lo stesso si verifica per il rame, il quale però invia in soluzione un minor numero di ioni **caricandosi negativamente** ma portandosi ad un potenziale maggiore rispetto a quello dello zinco (cosa questa che si può osservare dalla **serie elettrochimica degli elementi**). Di conseguenza lo zinco si trasforma in **CATODO**, mentre il rame assume il ruolo di **ANODO**. L'invio di ioni positivi in soluzione dopo un certo periodo cessa per cui la **d.d.p.** tra rame e zinco si stabilizza su un valore costante che esprime la **forza elettromotrice** della pila. Questo valore va misurato a **CIRCUITO APERTO**.

Vediamo adesso cosa succede quando i due poli (rame e zinco) sono collegati esternamente, ad esempio mediante un conduttore.

CIRCUITO CHIUSO

Collegando esternamente, mediante un conduttore metallico, il rame C_u con lo zinco Z_n si ha un **FLUSSO DI ELETTRONI** dallo zinco al rame. Di conseguenza lo zinco diverrà meno negativo e potrà fare passare in soluzione altri ioni positivi. Ma allora si creeranno altri elettroni in eccesso che andranno verso il rame attraverso il collegamento esterno, e così di seguito. Quindi **comincerà a circolare con continuità una corrente di elettroni tra i due elettrodi attraverso il conduttore esterno**. All'interno del circuito, cioè nella soluzione elettrolitica, ha inizio il processo di elettrolisi. Al passaggio della corrente nel circuito esterno, si rompe l'equilibrio dinamico raggiunto a circuito aperto tra elettrodi e soluzione. Sul rame immerso nella soluzione si viene ad avere un **ECCESSO di ELETTRONI** e funge da **CATODO** (nel circuito esterno) mentre sullo zinco immerso nella soluzione si ha **CARENZA di ELETTRONI** e funge da **ANODO** (per il circuito interno).

Unità Didattica N° 26 : La conduzione elettrica nelle soluzioni elettrolitiche

Perchè il flusso di elettroni possa continuare nel circuito esterno è necessario rifornire di elettroni lo zinco e togliere elettroni al rame. Questi, nella pila, si verificano tutti e due. Infatti gli ioni Z_n^{++} che vengono continuamente prodotti non solo consentono di rifornire lo zinco di elettroni ma reagiranno con l'acido solforico della soluzione secondo la seguente reazione chimica:



Gli ioni H^+ presenti in soluzione si dirigono verso l'elettrodo di rame sottraendogli ciascuno un elettrone formando idrogeno neutro gassoso allo stato molecolare (H_2) che sale alla superficie sotto forma di bollicine.

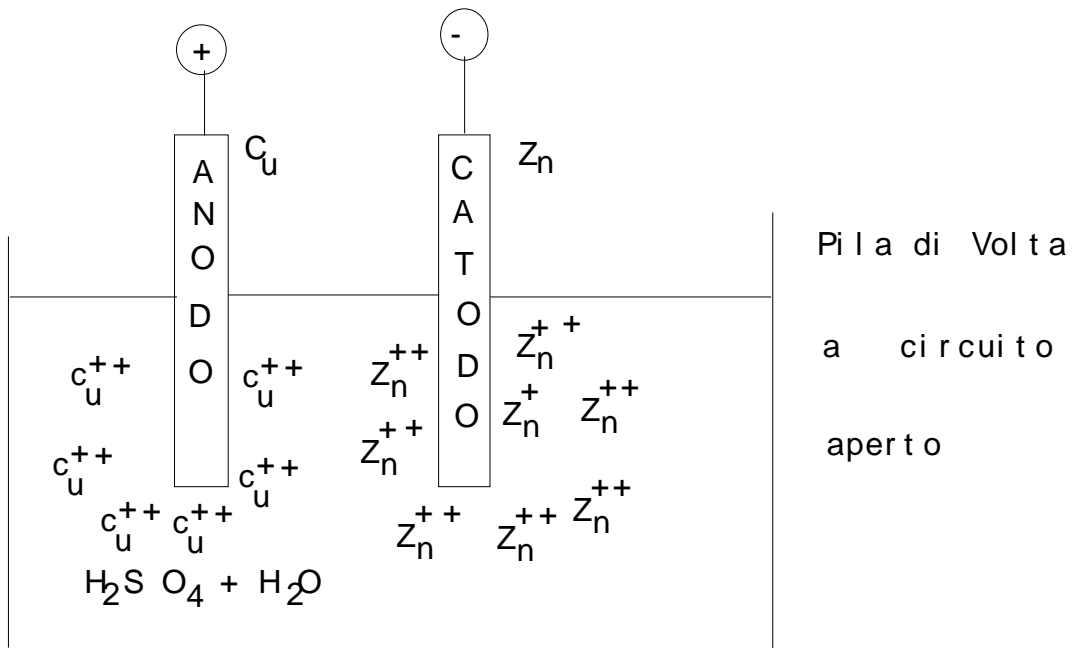
L'insieme delle due reazioni chimiche (formazione di solfato di zinco Z_nSO_4 e di idrogeno gassoso H_2) libera energia che si trasforma in energia elettrica.

<<Ad ogni atomo di zinco perduto dall'anodo (Z_n) corrisponde lo sviluppo di una molecola di idrogeno al catodo (C_u)>> .

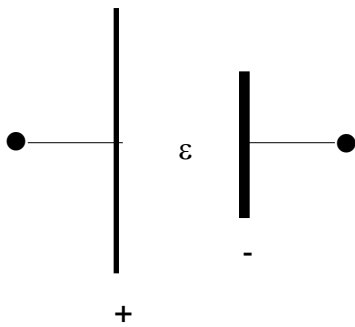
Il funzionamento della pila, cioè il passaggio di corrente elettrica, si arresterà quando tutto lo zinco si sarà trasformato in solfato di zinco Z_nSO_4 . Ma l'arresto della corrente avviene però molto prima a causa della polarizzazione. Infatti, l'idrogeno che si sviluppa all'elettrodo non abbandona del tutto la soluzione, ma rimane in parte attaccato all'elettrodo di rame formando una guaina di gas che blocca il funzionamento della pila in quanto impedisce agli altri ioni H^+ di raggiungere l'elettrodo e dare luogo alla reazione elettrochimica.

Il rimedio per ovviare a questo difetto è evidente: bisogna impedire che al catodo (polo positivo del circuito esterno) si depositi idrogeno. Per ovviare a tale inconveniente si circondano i poli di sostanze atte a reagire o fissare i gas sviluppati (sostanze depolarizzanti).

Unità Didattica N° 26 : La conduzione elettrica nelle soluzioni elettrolitiche

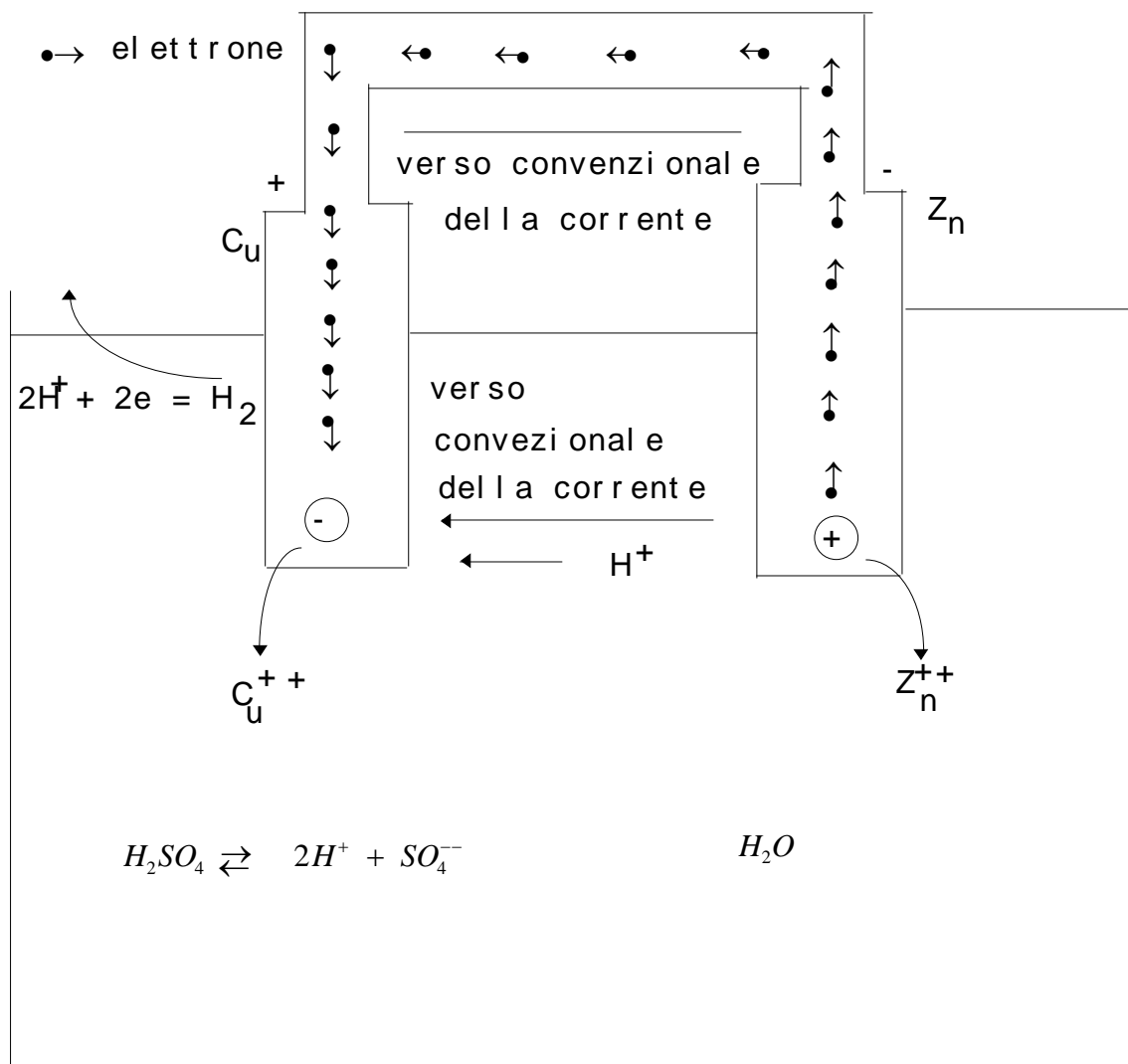


Simbolo rappresentante una pila :



è costituito da due linee verticali delle quali la più lunga rappresenta il polo positivo e la più breve il polo negativo

Unità Didattica N° 26 : La conduzione elettrica nelle soluzioni elettrolitiche



La **corrente**, che ha come **verso convenzionale** quello in cui si muovono le cariche positive (cioè verso opposto a quello reale delle cariche negative), circola nel circuito esterno dal rame allo zinco ed all'interno della cella elettrolitica dallo zinco al rame.

PILA DANIELL

La **pila Daniell** è costituita da un recipiente di vetro diviso mediante un **setto poroso** MN , in due parti contenenti rispettivamente una **soluzione satura di solfato di rame** (CuSO_4 scisso in ioni Cu^{++} ed SO_4^{--}) in cui è immersa una lastra di rame (Cu) ed una soluzione (**diluita**) di **solfato di zinco** (ZnSO_4 scisso in ioni Zn^{++} ed SO_4^{--}) in cui è immersa una lastra di zinco (Zn). Collegando i due elettrodi con un filo metallico si ha, nel circuito esterno, un passaggio di corrente. Il funzionamento della **pila Daniell** è il seguente:

Unità Didattica N° 26 : La conduzione elettrica nelle soluzioni elettrolitiche

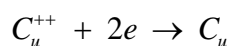
■ All'elettrodo di zinco avviene il fenomeno di ossidazione secondo questa reazione:
 $Z_n \rightarrow Z_n^{++} + 2e$ in quanto la lastra di zinco è immersa in una soluzione diluita di solfato di zinco.

Questo si verifica perché la **tensione di soluzione** dello zinco è maggiore della **pressione osmotica** degli ioni dello stesso metallo presenti nell'elettrolita. Questo significa che un certo numero di ioni Z_n^{++} passa in soluzione lasciando sulla lastra due elettroni per ogni ione che si allontana (**ossidazione dell'elettrodo di zinco**)

■ La lastra di rame non invia ioni in soluzione in quanto è **immersa in una soluzione satura di solfato di rame**

■ Abbiamo detto che collegando l'elettrodo di zinco con l'elettrodo di rame mediante un filo metallico si nota un passaggio di corrente

■ Infatti gli elettroni in eccesso presenti nella lastra di zinco, attraverso il filo metallico, giungono alla lastra di rame. Questo significa che nel circuito interno (cioè nella soluzione) la lastra di zinco è **ANODO** in quanto gli elettroni si allontanano da essa e la lastra di rame è **CATODO** in quanto in essa arrivano elettroni attraverso il circuito esterno. All'anodo (lastra di zinco) continua il fenomeno di ossidazione secondo la reazione $Z_n \rightarrow Z_n^{++} + 2e$, mentre al catodo (lastra di rame immersa nella soluzione satura di solfato di rame) avviene il processo di riduzione secondo la reazione:



A causa di questo processo di **ossido riduzione** gli elettroni che giungono al catodo dall'anodo vengono continuamente assorbiti dagli ioni Cu^{++} presenti a causa della dissociazione elettrolitica che subisce il solfato di rame immerso in acqua. Questo determina un movimento ordinato di elettroni, cioè una **corrente elettrica**.

■ Nella soluzione, che costituisce il circuito interno, abbiamo un duplice movimento di cariche, precisamente di ioni Zn^{++} e Cu^{++} diretti verso il catodo (lastra di rame) e di ioni SO_4^{--} diretti verso l'anodo (lastra di zinco).

Questa circolazione, elettronica nel circuito esterno e ionica nel circuito interno, continua fino all'esaurimento dell'elettrodo di zinco che passa progressivamente in soluzione, attraversa il setto poroso e si combina col radicale acido SO_4^{--} presente nella soluzione di solfato di rame per formare solfato di zinco che si deposita in prossimità del setto poroso.

La circolazione cessa anche per l'esaurimento degli ioni Cu^{++} . Per evitare ciò spesso si arricchisce la soluzione satura di solfato di rame di cristalli di rame.

Unità Didattica N° 26 : La conduzione elettrica nelle soluzioni elettrolitiche

■ La funzione del setto poroso è quella di impedire un contatto diretto tra gli ioni Cu^{++} e l'elettrodo di zinco onde evitare che tali ioni assorbano gli elettroni direttamente dallo zinco.

Con questo meccanismo gli ioni Cu^{++} prendono gli elettroni messi a disposizione dalla lastra di zinco ma dopo che essi , attraverso il circuito esterno , arrivano sulla lastra di rame immersa nella soluzione satura di rame .

■ La **pila Daniell** è un dispositivo che, attraverso reazioni di **ossido-riduzione**, spinge elettroni dallo zinco al rame attraverso il circuito esterno.

■ CONCLUSIONI

Sulla lastra di zinco abbiamo : $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{++} + 2e$ **ossidazione**

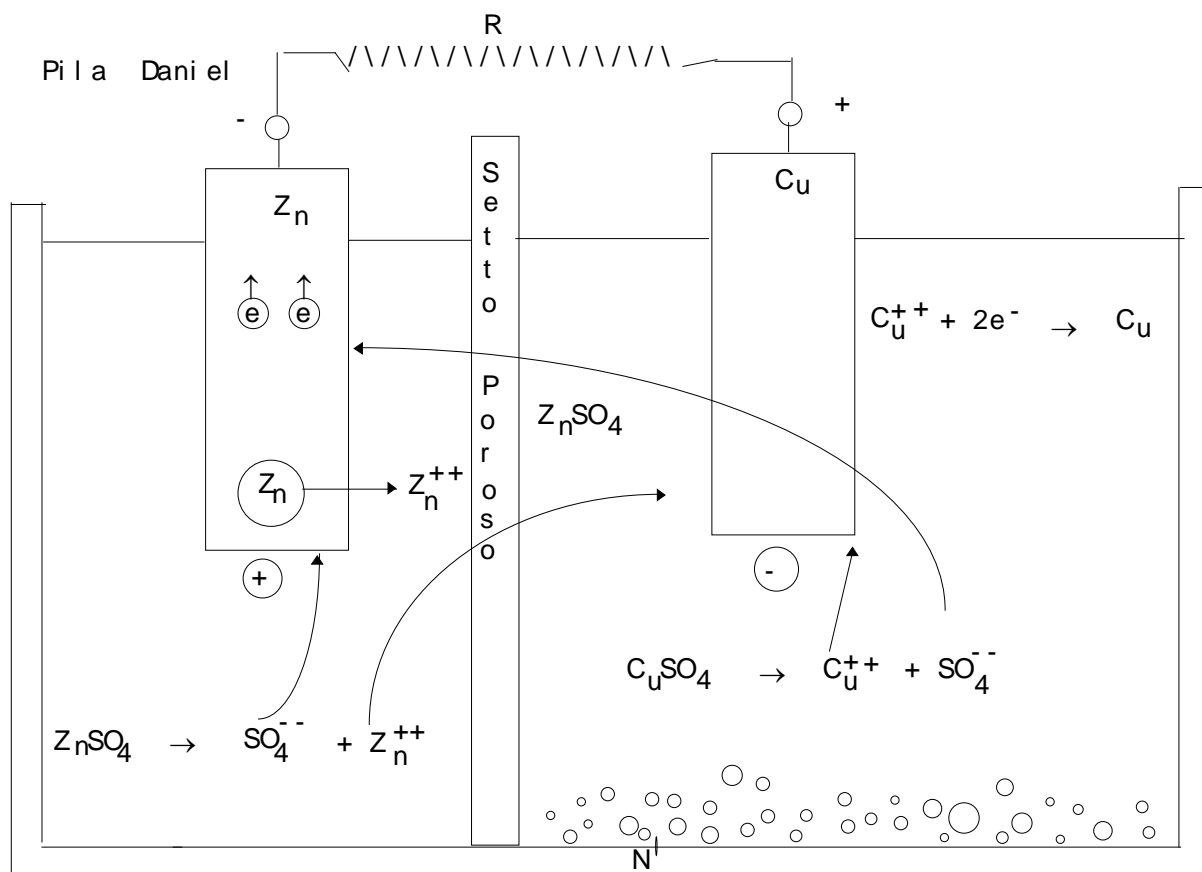
Sulla lastra di rame abbiamo: $\text{Cu}^{++} \rightarrow \text{Cu} - 2e$ **riduzione**

Nella soluzione si verifica quanto segue : lo zinco liberato allo stato di ione Zn^{++} si unisce al radicale acido SO_4^{--} del **solfo di rame** formando (nelle vicinanze del setto poroso)

solfo di zinco ZnSO_4 .

Complessivamente abbiamo : $\text{Zn} + \text{CuSO}_4 \rightarrow \text{ZnSO}_4 + \text{Cu}$

Unità Didattica N° 26 : La conduzione elettrica nelle soluzioni elettrolitiche



La **pila Daniell** è costituita da due elettrodi, C_u e Z_n , immersi rispettivamente in una soluzione di C_uSO_4 e di Z_nSO_4 .

Le due soluzioni sono mantenute separate, ma a contatto elettrico tra loro, da una parete porosa che non ostacola il passaggio degli ioni SO_4^{--} da una soluzione all'altra.

ACCUMULATORI

Il fenomeno della polarizzazione, negativo per il funzionamento della pila, viene utilizzato per la preparazione degli accumulatori.

L' accumulatore è una pila reversibile, cioè un apparecchio in grado di raccogliere energia elettrica sotto forma di energia chimica per restituirla sotto forma di energia elettrica.

Si hanno accumulatori con elettrodi di piombo immersi in una soluzione di acido solforico, accumulatori a **ferro-nichel**, a **ferro-cadmio**, a **zinco-argento** con **elettrolita alcalino**

Unità Didattica N° 26 : La conduzione elettrica nelle soluzioni elettrolitiche

Accumulatori ad elettrodi di piombo

L'accumulatore ad elettrodi di piombo risulta costituito da due lastre di piombo , che presentano degli alveoli riempiti di una pasta speciale costituita di ossido di piombo PbO_2 ed acqua H_2O .

Le piastre sono immerse in una soluzione diluita di acido solforico [25 % di H_2SO_4 e 75 % di H_2O] .

I fenomeni elettrochimici che si svolgono nell'accumulatore con elettrodi di piombo vengono interpretati meglio con una teoria ispirata dal fatto che le due lastre di piombo , a contatto con l'acido solforico , si ricoprono di uno strato di solfato di piombo (**teoria della doppia solfatazione**). Infatti in seguito alla reazione chimica $PbO + H_2SO_4 = PbSO_4 + H_2O$

le due piastre si ricoprono di uno strato di solfato di piombo $PbSO_4$ poco solubile .

Ripetiamo che non tutti sono d'accordo circa le reazioni che avvengono all'atto della carica e della scarica nell'interno di un elemento a piombo .

La cosiddetta teoria della **doppia solfatazione**, dovuta a **Gladstone** e **Tribe** nel 1882, è ancora quella che sembra rendere conto nel modo migliore per lo meno della parte principale dei fenomeni. Se chiudiamo il circuito con un conduttore non si ha passaggio di corrente in quanto , data la simmetria $PbSO_4 | H_2SO_4 | PbSO_4$, non può nascere alcuna **f.e.m.**

carica dell'accumulatore

Affinché l'accumulatore possa funzionare come generatore di corrente si deve procedere alla sua carica. Colleghiamo le due lastre con un generatore di corrente continua.

Avvengono le seguenti trasformazioni elettrochimiche:

1) in soluzione abbiamo: $H_2SO_4 \leftrightarrow 2H^+ + SO_4^{--}$

2) all'anodo il radicale acido SO_4^{--} cede due elettroni e diventa SO_4 ($SO_4^{--} - 2e \rightarrow SO_4$), ma SO_4 non può esistere allo stato neutro .

Si verifica la seguente reazione chimica :
$$PbSO_4 + SO_4 + 2H_2O \rightarrow PbO_2 + 2H_2SO_4$$

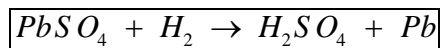
Lo strato di solfato di piombo che ricopre l'anodo si trasforma in biossido di piombo (ossidazione) assumendo il colore **bruno-cioccolata**

La soluzione si arricchisce di acido solforico .

Unità Didattica N° 26 : La conduzione elettrica nelle soluzioni elettrolitiche

3) al catodo si dirigono gli ioni positivi (**cationi**) H^+ ed ognuno di essi preleva un elettrone e diventa atomo neutro di idrogeno. Per ogni due cationi che si neutralizzano abbiamo la formazione di una molecola di idrogeno. ($2H^+ + 2e \rightarrow H_2$)

Le molecole di idrogeno reagiscono col solfato di piombo dell'anodo secondo il seguente schema:



Lo strato di **solfato di piombo** che ricopre il catodo si trasforma in piombo spugnoso di colore grigio. La soluzione si arricchisce di **acido solforico**.

Quindi dopo la carica il catodo dell'accumulatore si trasforma in una massa spugnosa di piombo metallico, mentre l'anodo si trasforma in biossido di piombo PbO_2 .

L'accumulatore carico è quindi costituito dalla catena: $\oplus PbO_2 | H_2SO_4 | Pb (-)$

Durante la carica la concentrazione di H_2SO_4 aumenta.

4) Il processo di carica viene interrotto non appena si sviluppa idrogeno al catodo ed ossigeno all'anodo. In tali condizioni ha inizio l'elettrolisi dell'acqua che in questo caso non interessa. A questo punto la miscela (detta miscela tonante) dell'idrogeno e dell'ossigeno può dare luogo a fenomeni di esplosione. Quando si stacca la fonte di corrente esterna, si ottiene una **pila galvanica** ad anodo di biossido di piombo PbO_2 ed a catodo di piombo Pb . Pertanto a fine carica gli elettrodi sono diversi e, data la dissimetria $\oplus PbO_2 | H_2SO_4 | Pb (-)$ si ottiene una **f.e.m.** di circa 2 volt. In questa fase l'**energia del generatore di corrente si è trasformata in energia potenziale chimica**. Se si lascia questo elemento a circuito aperto, esso può rimanere allo stato carico per un periodo assai lungo.

scarica dell'accumulatore

Stacciamo il generatore di corrente dall'accumulatore. Quando si chiude il circuito di un accumulatore mediante un conduttore (un reostato, una lampadina o un qualsiasi altro utilizzatore), il circuito viene percorso da una corrente elettrica avente verso opposto a quello della corrente di carica; inizia il processo di scarica, cioè l'accumulatore funge da generatore di corrente continua restituendo sotto forma di energia elettrica l'energia chimica che aveva accumulato nella fase di carica.

Durante la scarica si verificano le seguenti reazioni chimiche:

1) all'**anodo** abbiamo quanto segue:

Unità Didattica N° 26 : La conduzione elettrica nelle soluzioni elettrolitiche

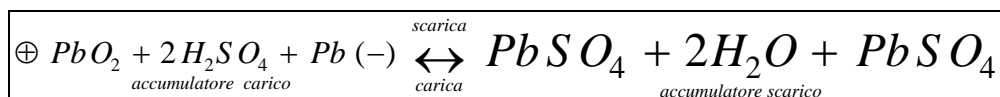
la lastra di piombo spugnoso invia in soluzione ioni positivi e per ognuno di essi trattiene due elettroni $Pb \rightarrow Pb^{++} + 2e$. Gli ioni Pb^{++} reagiscono con gli ioni SO_4^{--} presenti in soluzione riformando **solfato di piombo**: $Pb^{++} + SO_4^{--} \rightarrow PbSO_4$

2) al **CATODO** abbiamo quanto segue:

Attraverso il circuito esterno elettroni arrivano sulla lastra di biossido di piombo PbO_2 che funge da **catodo**, dove arrivano gli ioni idrogeno che si neutralizzano prelevando ciascuno di essi un elettrone e formando molecole di idrogeno: $2H^+ + 2e \rightarrow H_2$. Poi si verifica la seguente reazione chimica:

$$PbO_2 + H_2 + H_2SO_4 \rightarrow PbSO_4 + 2H_2O$$

Durante la **scarica** sia il piombo (Pb) che il biossido di piombo (PbO_2) si trasformano in solfato di piombo con conseguente diminuzione di acido solforico in soluzione. Quando i due elettrodi riacquistano lo stato iniziale di piombo ricoperto di solfato di piombo, la corrente cessa e la concentrazione di acido solforico della soluzione riprenderà il suo valore iniziale. L'accumulatore è tornato ad elettrodi simmetrici e non vi è più traccia di **f.e.m.**. Durante la **scarica** l'accumulatore restituisce sotto forma di energia elettrica l'energia chimica che aveva accumulato nella fase di carica. Le reazioni chimiche nell'accumulatore a piombo possono essere complessivamente rappresentate con la seguente equazione chimica (dove le due frecce indicano che la reazione avviene in un verso durante la scarica, in verso opposto durante la carica):



Ogni elemento di accumulatore ha una **f.e.m.** di circa 2 volt. Collegando in serie vari elementi si ottengono batterie aventi la **d.d.p.** desiderata.

Capacità di un accumulatore

La capacità di un accumulatore esprime la quantità di elettricità che l'accumulatore può fornire durante la scarica. Essa viene misurata in coulomb o, come avviene nella pratica, in amperora: C
 $1Ah = 3600C$

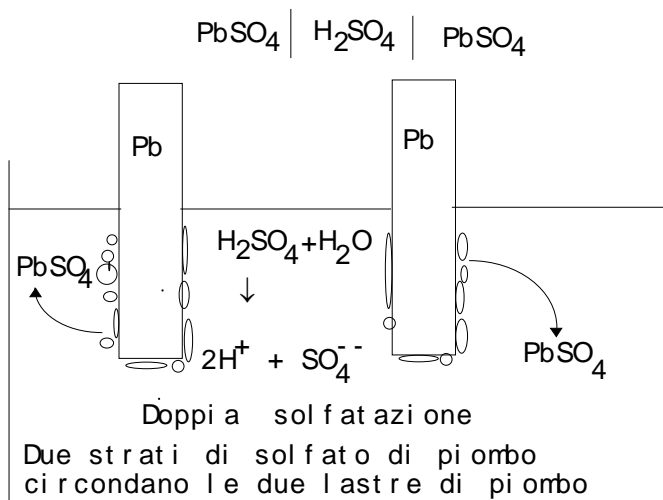
Un accumulatore ha una capacità di $40Ah$ se può erogare la corrente di intensità di $1A$ per 40 ore, cioè se può fornire la carica complessiva di $144.000C$.

A conclusione di quanto sopra esposto possiamo affermare quanto segue:

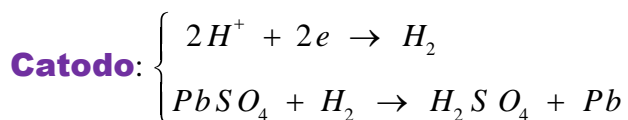
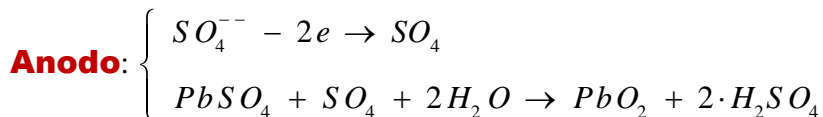
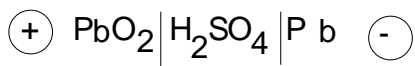
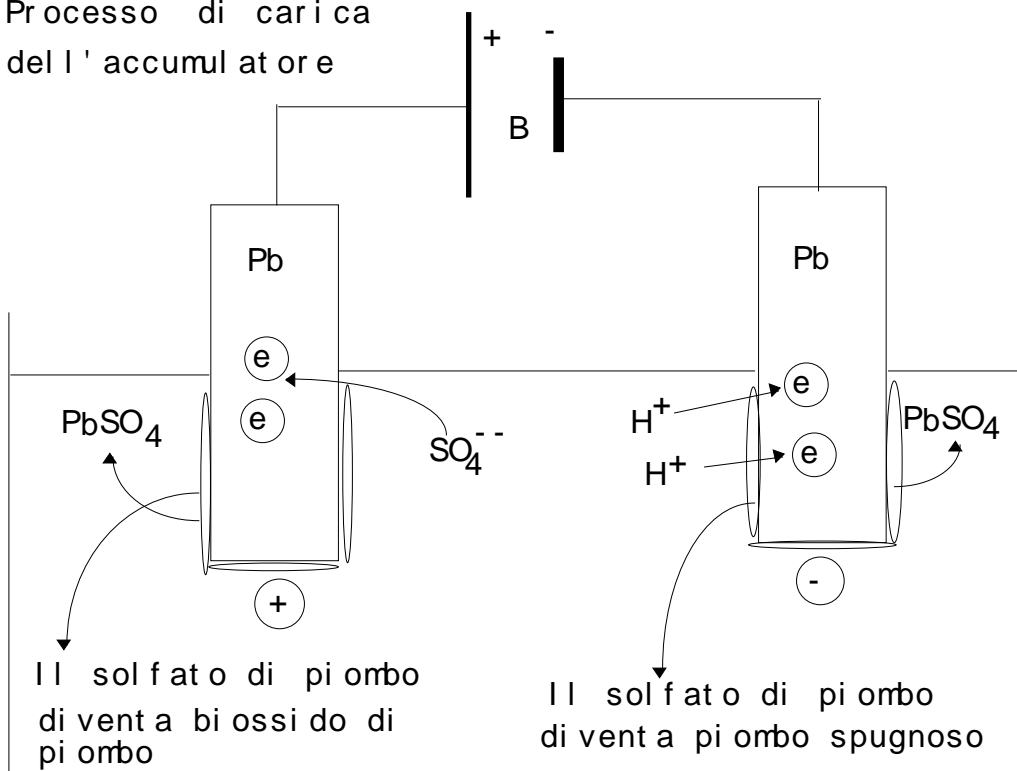
Gli accumulatori elettrici o pile secondarie sono dispositivi capaci di immagazzinare dell'energia elettrica all'atto della carica, di conservarla per un tempo più o meno lungo sotto forma di energia

Unità Didattica N° 26 : La conduzione elettrica nelle soluzioni elettrolitiche

potenziale chimica , per restituirla più o meno integralmente all'atto della scarica.



Processo di carica del l' accumul at ore



Unità Didattica N° 26 : La conduzione elettrica nelle soluzioni elettrolitiche

Processo di scarica
del l' accumul at ore

