# Pile e accumulatori

### Pile e vita quotidiana

Un'applicazione importante delle celle elettrochimiche è il loro utilizzo come sorgenti mobili di energia elettrica. Infatti ricorriamo sempre più frequentemente all'uso di apparecchi portatili: computer, telefoni cellulari e cordless, orologi, calcolatrici tascabili, apparecchi fotografici e altri ancora; questi funzionano grazie alla corrente elettrica continua generata dalle *pile* e dalle *batterie*.

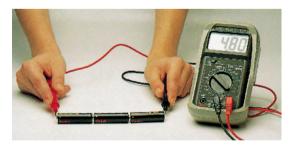
Una delle caratteristiche più importanti delle pile è il voltaggio, cioè la differenza di potenziale elettrico (ddp) che si può misurare tra i due poli; ora sappiamo che il voltaggio di una pila dipende dalle semicelle che la costituiscono, cioè dipende dalla reazione redox che avviene nel sistema e che lo caratterizza (figura  $\triangleright$ 1).



### ◀ Figura 1

Le pile dello stesso tipo, per esempio le cosiddette pile alcaline, hanno tutte lo stesso voltaggio indipendentemente dalle loro dimensioni. Una pila più grande contiene una maggiore quantità di reagenti e quindi può erogare una maggiore quantità di elettricità. Se la pila non è ancora stata utilizzata ha un voltaggio di solito leggermente superiore a quello dichiarato.

Per disporre di sistemi elettrochimici a voltaggio più elevato, si possono *collegare in serie* due o più pile, operazione che corrisponde a collegare con un conduttore il polo positivo di una pila con il polo negativo di un'altra; il voltaggio del sistema elettrochimico così ottenuto è dato dalla somma dei voltaggi delle singole pile. In generale i sistemi costituiti da pile uguali collegate in serie si chiamano **batterie** (figura >2).



### ◀ Figura 2

Nei collegamenti in serie è opportuno che le pile siano tutte dello stesso tipo e abbiano lo stesso livello di carica. Un collegamento in serie si può realizzare anche semplicemente inserendo le pile negli appositi alloggiamenti dei diversi apparecchi portatili.

Dobbiamo sottolineare subito un aspetto che riguarda le pile e le batterie di qualunque tipo, anche quelle ricaricabili. Esse contengono sostanze tossiche e inquinanti: pertanto, una volta esaurite, non possono essere disperse nell'ambiente e neppure nei contenitori normalmente destinati alla raccolta indifferenziata. Per non creare gravi danni all'ambiente e alla salute di tutti è necessario depositarle negli appositi contenitori di raccolta (figura >3). Un modo di classificare le pile in base alle caratteristiche costruttive porta a individuare tre categorie: pile usa e getta, pile ricaricabili e pile a combustibile.



#### ▲ Figura 3

È importante che le pile, anche quelle ricaricabili, non siano mescolate con gli altri rifiuti. In tal modo le sostanze inquinanti possono essere recuperate e quindi riciclate, se possibile, o rese innocue.

# Pile «usa e getta»

Queste pile sono dispositivi sigillati che contengono le specie chimiche necessarie affinché possa avvenire una reazione redox nonché la soluzione elettrolitica che consente lo spostamento degli ioni. Sappiamo bene che le pile di questo tipo devono essere periodicamente sostituite; infatti il voltaggio diminuisce con il passare del tempo fino a che non sono più in grado di erogare corrente elettrica, anche se i reagenti non sono stati trasformati completamente.

La capostipite di questa categoria di pile è la cosiddetta *pila zinco-carbone*, chiamata anche *pila Leclanché*, dal nome dell'ingegnere francese Georges Leclanché che la inventò nel 1867 (figura ▶4). Le pile usa e getta attualmente più diffuse sono le *pile alcaline*, termine che deriva dal fatto che l'elettrolita è l'idrossido di potassio; queste pile assomigliano chimicamente alla pila Leclanché e infatti presentano un voltaggio di 1,5 V, tuttavia garantiscono tempi di funzionamento maggiori e stabilità della *ddp*.

Le semireazioni redox che avvengono nella pila alcalina sono le seguenti:

anodo (-) ox 
$$Zn(s) + 2 OH^{-}(aq) \rightarrow ZnO(s) + H_2O(l) + 2 e^{-}$$
  
catodo (+) red  $MnO_2(s) + 2 H_2O(l) + 2 e^{-} \rightarrow Mn(OH)_2(s) + 2 OH^{-}(aq)$ 

Per fornire corrente elettrica a orologi, apparecchi acustici e così via sono necessari sistemi elettrochimici di dimensioni ridotte; a tal fine sono state progettate e costruite le cosiddette *pile a bottone*, un esempio delle quali è costituito dalle *pile all'ossido di argento* (figura >5).

Questo tipo di pila presenta il vantaggio di avere una *ddp* di 1,6 V, che è quasi uguale a quella delle pile alcaline e che si mantiene stabile per tutto il tempo di funzionamento, garantendo così una erogazione costante di corrente.

## Pile e batterie ricaricabili

Si deve considerare in modo positivo il fatto che si va sempre più diffondendo l'uso delle *pile ricaricabili*: esse consentono di sfruttare più a lungo i materiali impiegati per la loro produzione e quindi costituiscono un modo per rispettare l'ambiente utilizzandone con parsimonia le risorse.

Come si è già detto, la ricarica di una pila consiste nel far avvenire il processo redox opposto a quello che si verifica durante il normale funzionamento del sistema: questo si ottiene collegando la pila a un dispositivo che fornisce corrente elettrica continua che a sua volta è collegato a una normale presa di corrente alternata esterna.

Un tipo di pila ricaricabile ancora diffuso è la *pila al nichel-cadmio*; essa trova largo impiego soprattutto per alimentare apparecchiature portatili come trapani e lampade di sicurezza (figura ▶6).

Queste pile possono essere ricaricate centinaia di volte e garantiscono una erogazione di corrente con intensità costante; manifestano, però, il cosiddetto *effetto memoria* e a causa di ciò devono essere scaricate completamente prima di avviare il processo di ricarica.

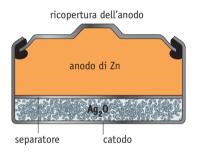
L'inconveniente dell'effetto memoria è stato eliminato nelle pile di nuova generazione, come per esempio le pile al *nichel-idruro metallico* (Ni-MetH): queste pile hanno un voltaggio di 1,2 V e possono sopportare fino a 1000 cicli di ricarica.

Un'altra pila ricaricabile senza effetto memoria, molto diffusa soprattutto nei computer portatili e in altri dispositivi elettronici, è la *pila a ioni di litio*. Allo stato attuale, queste pile sono tecnologicamente le più avanzate, hanno un'ottima durata e un voltaggio più elevato (3,6 V).



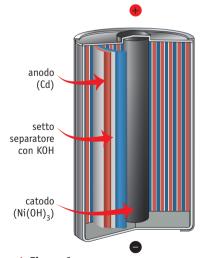
### ▲ Figura 4

Nella *pila Leclanché* l'elettrolita è il cloruro d'ammonio, NH<sub>4</sub>Cl. Le pile di questo tipo hanno un voltaggio di 1,5 V.



#### ▲ Figura 5

In una pila all'ossido di argento l'anodo è costituito da zinco e il catodo è costituito da acciaio a contatto con ossido di argento. L'elettrolita nel ponte salino è idrossido di potassio.



### ▲ Figura 6

Il voltaggio delle *pile nichel-cadmio* vale circa 1,25 V. L'elettrolita nel ponte salino è idrossido di potassio.

# **Approfondimento**

Oltre ai caricabatterie per pile ricaricabili, sono già in commercio caricabatterie che consentono di ricaricare le normali pile alcaline «usa e getta». Questa procedura consentirebbe il riutilizzo di queste pile molto meno costose e quindi un notevole risparmio economico sia individuale sia per lo smaltimento delle pile stesse.

## La batteria al piombo

Il sistema di gran lunga più diffuso ancor oggi per l'avviamento elettrico dei veicoli a motore è la batteria al piombo. Parliamo propriamente di batteria perché si tratta di un sistema elettrochimico costituito da tre, sei o più pile uguali (chiamate anche *elementi*) collegate in serie (figura ▶7).



co (figura ▶8).

Quando la batteria eroga corrente avvengono agli elettrodi le seguenti semireazioni:

anodo (-)  

$$Pb(s) + SO_4^2(aq) \rightarrow PbSO_4(s) + 2e^{-}$$

catodo (+) 
$${\rm PbO_2}(s) + {\rm SO_4^{2-}}(aq) + 4~{\rm H^+}(aq) + 2~{\rm e^-} \rightarrow {\rm PbSO_4}(s) + 2~{\rm H_2O}(l)$$

Gli ioni Pb<sup>2+</sup> che si ottengono in entrambe le trasformazioni reagiscono con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e formano un composto solido (PbSO<sub>4</sub>) che si deposita sulle lastre.

La reazione redox complessiva costituisce il processo di scarica e può essere riassunta con la seguente equazione globale:

$$\mathsf{Pb}(s) + \mathsf{PbO}_2(s) + 2\,\mathsf{SO}_4^{2-}(aq) + 4\,\mathsf{H}^+(aq) \to 2\,\mathsf{PbSO}_4(s) + 2\,\mathsf{H}_2\mathsf{O}(l) + energia\ elettrica$$

Ogni elemento della batteria presenta una ddp di circa 2 V, come si ricava considerando il potenziale di riduzione standard delle due semireazioni:

$$ddp = E^{+} - E^{-} = 1,69 \text{ V} - (-0,36 \text{ V}) = 2,05 \text{ V}$$

#### ◀ Figura 7

Ideata dal fisico francese Gaston Planté nel lontano 1859, la batteria al piombo ha avuto grande diffusione da guando fu introdotto il motore elettrico per l'avviamento del motore delle automobili. Quando si gira la chiave di accensione si chiude il circuito elettrico attivando la fase di scarica: la batteria trasforma energia chimica in energia elettrica e fornisce corrente al motore di avviamento. Quando il motore è acceso, una cinghia collegata all'albero motore fa girare l'alternatore che fornisce l'energia elettrica necessaria per la fase di ricarica della batteria.

### ◀ Figura 8

di H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

(piombo ricoperto di PbO<sub>2)</sub>

catodo

Il disegno rappresenta uno degli elementi che costituiscono una batteria al piombo. Per aumentare la potenza della batteria ogni elemento è costituito da più lastre collegate tra loro.

Le batterie delle automobili sono formate da sei elementi collegati in serie e pertanto il voltaggio totale della batteria è circa 12 V (figura ▶9).

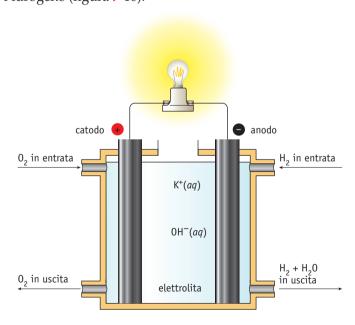
Durante la fase di ricarica della batteria agli elettrodi del sistema avvengono i processi opposti a quelli che avvengono durante la fase di scarica; in questo modo si riformano l'acido solforico e le sostanze che costituiscono gli elettrodi.

Nel processo di ricarica l'energia elettrica viene pertanto accumulata come energia chimica nella batteria e per questa ragione le batterie vengono anche chiamate *accumulatori*. Purtroppo, però, il processo elettrolitico di ricarica può coinvolgere anche le molecole di acqua; in questo caso i gas prodotti ( $H_2$  e  $O_2$ ) a lungo andare ostacolano il deposito di PbSO $_4$  sugli elettrodi durante la fase di scarica: è questo uno dei motivi che porta nel tempo all'esaurimento della batteria, cioè all'impossibilità di ricaricarla.

# Le pile a combustibile

La caratteristica che rende originali le *pile a combustibile* (o *fuel cell*) consiste nel fatto che la cella elettrochimica è costituita da un apparato fisso nel quale, con continuità, vengono fatti affluire i reagenti e allontanati i prodotti. Dal punto di vista chimico la reazione che avviene in queste celle è la stessa di una «normale» combustione: infatti, uno dei reagenti è un combustibile, cioè una sostanza ossidabile di solito ricca di atomi di idrogeno, e l'altro è l'ossidante, solitamente l'ossigeno, fornito come tale o attraverso l'aria. Se la reazione avviene in una fuel cell, l'energia chimica è convertita direttamente in energia elettrica; si capisce che in questo modo il rendimento della trasformazione è assai più elevato.

Fino a qualche anno fa, anche a causa degli elevati costi del sistema, l'impiego delle pile a combustibile era limitato al settore delle imprese spaziali: l'energia elettrica necessaria per il funzionamento delle varie apparecchiature presenti sulle navicelle è fornita appunto da una o più fuel cell; in questi casi il combustibile impiegato è l'idrogeno (figura > 10).



Le semireazioni che avvengono nel sistema sono le seguenti:

anodo (-) ox 
$$H_2(g) + 2 OH^-(aq) \rightarrow 2 H_2O(l) + 2 e^-$$
 catodo (+) red  $O_2(g) + 2 H_2O(l) + 4 e^- \rightarrow 4 OH^-(aq)$ 



Figura 9 Sulle batterie devono essere sempre riportate le caratteristiche elettriche del sistema: il voltaggio e la *capacità*. Il voltaggio dipende unicamente dal numero di elementi: esistono batterie da 6, da 12 e da 24 V. La capacità indica la massima quantità di carica elettrica che la batteria è in grado di erogare. Per esempio, una batteria da 60 Ah (ampereora) può erogare teoricamente una corrente di intensità massima di 60 A per un'ora. La capacità di una batteria dipende dalle dimensioni delle lastre e dal loro numero in ogni elemento.

### **◀** Figura 10

Schema di una pila a combustibile a idrogeno. Gli elettrodi sono costituiti da un metallo inerte la cui superficie è resa porosa in modo da aumentare la superficie di contatto tra i reagenti; il metallo agisce così da catalizzatore e questo consente di realizzare la combustione a bassa temperatura. L'elettrolita può essere una soluzione basica.

# **Approfondimento**

Il processo globale porta alla formazione di acqua:

$$2 H_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2 H_2O(l) + energia elettrica$$

L'attenzione suscitata dal problema dell'inquinamento dei centri urbani causato dal traffico veicolare ha portato alcune case produttrici a progettare veicoli a trazione elettrica che funzionano con questo tipo di batterie, garantendo così l'azzeramento delle emissioni inquinanti.

Alcuni computer portatili sono alimentati con pile al metanolo: esse garantiscono, a parità di ingombro e di massa, un'autonomia maggiore rispetto alle pile al litio; la ricarica si ottiene inserendo nel sistema una cartuccia che contiene metanolo.

In una cella combustibile a metanolo le semireazioni che avvengono sono le seguenti:

anodo (-) ox 
$$CH_3OH(l) + 6OH^-(aq) \rightarrow 5H_2O(l) + CO_2(g) + 6e^-$$

catodo (+) red 
$$O_2(g) + 2 H_2O(l) + 4 e^- \rightarrow 4 OH^-(aq)$$