

## 27. ELETTROCHIMICA

### 27.1. Carica elettrica

**D.** Come abbiamo visto, pur avendo massa diversa, protoni ed elettroni sono portatori della stessa *carica elettrica*, o *quantità di elettricità* ( $q, Q$ ), ma di segno contrario; i protoni sono positivi e gli elettroni negativi.

L'unità di misura SI della carica elettrica è il *coulomb* (C, in onore del fisico francese Charles Augustin de Coulomb, 1736-1806), carica elettrica di cui sono portatori  $6,24 \cdot 10^{18}$  protoni e  $6,24 \cdot 10^{18}$  elettroni. I sottomultipli più usati sono il *microcoulomb* ( $1 \mu\text{C} = 10^{-6} \text{C}$ ) e il *picocoulomb* ( $1 \text{pC} = 10^{-12} \text{C}$ ).

Nel SI il *coulomb* è definito come carica elettrica che attraversa in 1 s una sezione di un conduttore percorso dalla corrente elettrica costante di 1 A ( $1 \text{C} = \text{A} \times \text{s}$ ).

Unità non SI della carica elettrica sono l'*amperora* ( $1 \text{Ah} = 3600 \text{C}$ ) e il *faraday* ( $\Phi$ , in onore del fisico inglese Michael Faraday, 1791-1867), carica elettrica di 1 mol di elettroni, cioè di  $6 \cdot 10^{23}$  elettroni.

$$1 \Phi \approx 9,65 \cdot 10^4 \text{C} \approx 96 500 \text{C}$$

Il *faraday*, unità di carica elettrica, non deve essere confuso con il *farad*, unità SI della capacità elettrica, che incontreremo più avanti.

Calcoli la carica elettrica, in coulomb, del protone e dell'elettrone.

**R.**  $Q = 1 / 6,24 \cdot 10^{18} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{C}$

**D.** La costante di Avogadro è stata calcolata in vari modi. La calcoli conoscendo la carica dell'elettrone.

**R.**  $1,6 \cdot 10^4 \text{C} / 1,6 \cdot 10^{-19} \text{C} = 6 \cdot 10^{23}$ .

**D.** Quando un oggetto viene strofinato su un altro si verifica un trasferimento di elettroni ed entrambi si elettrizzano temporaneamente (*elettreti temporanei*). Un materiale si elettrizza positivamente quando

viene strofinato contro uno che lo segue (che si carica negativamente), nella serie:

*Vetro capelli nylon lana seta viscosa cotone carta polietilene.*

*Esempio.* Un oggetto di polietilene, strofinato con un panno di lana, diventa un elettrodo negativo acquistando elettroni dalla lana, che si carica positivamente.

La quantità di elettricità accumulata per strofinio è detta *elettricità statica* e, se l'aria è secca (cattiva conduttrice di elettricità) può raggiungere valori tali da provocare scariche elettriche.

*Esempi.* a) Piccole scintille elettriche sono visibili, al buio, quando si sfilano indumenti di fibra sintetica. Nelle giornate secche, toccando la carrozzeria di un'automobile, si può avvertire una piccola scossa elettrica. Questi fenomeni sono dovuti all'elettricità statica accumulata sugli indumenti in seguito ai movimenti del corpo e sulla carrozzeria durante il movimento del veicolo nell'aria.

b) Nell'industria tessile l'accumulo di elettricità statica sui fili di ordito può provocare gravi inconvenienti: caricandosi dello stesso segno durante lo scorrimento su guide, i fili tendono ad allontanarsi l'uno dall'altro con risultati prevedibili. Ecco perché l'aria dei locali viene opportunamente umidificata per renderla più conduttrice e i fili ricoperti con prodotti antistatici.

c) Gli indumenti di lavoro del personale delle sale operatorie devono essere confezionati con tessuti antistatici poichè eventuali scintille potrebbero produrre l'esplosione di alcuni gas e vapori anestetici.

Tra due elettrodi si manifesta una forza  $F$  di attrazione (se l'elettricità è di segno diverso) o di repulsione (se l'elettricità è di uguale segno) direttamente proporzionale alle cariche elettriche  $q_1$  e  $q_2$  e inversamente proporzionale al quadrato della loro distanza  $d$  (*Legge di Coulomb*)

$$F = K \frac{q_1 q_2}{d^2}$$

dove  $K$  è una costante che dipende dal mezzo interposto tra le due cariche; nel vuoto,  $K = 9 \cdot 10^9 \text{ N} \cdot \text{m}^2 / \text{C}^2$ ; nell'aria,  $K$  è leggermente superiore.

## **27.2. Corrente elettrica**

**D.** La *corrente elettrica* è una migrazione di cariche elettriche da un punto ad un altro di un conduttore. Nei metalli, è la migrazione di elettroni dal polo negativo, in cui sono in eccesso, verso il polo positivo, dove difettano. Nel reticolo cristallino dei metalli, come abbiamo visto, alcuni elettroni di ogni atomo (*elettroni di conduzione*) sono svincolati dai nuclei e si muovono disordinatamente attraverso tutta la massa metallica. Se tra due punti di un conduttore metallico esiste una differenza di potenziale (ne parleremo più avanti) si manifesta una corrente elettrica.

*Esempio.* Gli elettroni liberi di muoversi in un filo metallico possono essere paragonati alle molecole dei componenti dell'aria contenute in un tubo. Quando si soffia in una estremità del tubo, la densità delle molecole gassose diventa superiore a quella esistente all'estremità opposta, per cui le molecole dei gas tendono a migrare dove la densità è minore: si crea così un flusso di gas nel tubo fino a che le due estremità contengono ugual numero di molecole. Analogamente, se ad una estremità di un filo metallico si applica una macchina capace di «pompare» gli elettroni, si crea una densità elettronica più alta di quella esistente all'altra estremità: come le molecole di un gas, gli elettroni scorrono verso l'estremità opposta del filo.

La corrente elettrica può essere continua o alternata. Nella *corrente continua* (c.c.) gli elettroni migrano sempre nella stessa direzione. Sono sorgenti di corrente continua le *pila*, gli *accumulatori* e le *dinamo*. Nella *corrente alternata* (c.a.), prodotta negli *alternatori*, l'intensità di corrente e la direzione degli elettroni variano periodicamente.

*Esempio.* La corrente alternata per uso domestico ha la frequenza di 50 Hz. Ricordando che  $1 \text{ Hz} = 1/\text{s}$ , ciò significa che gli elettroni invertono il loro movimento cinquanta volte in un secondo, ossia compiono una oscillazione completa in  $1/50 = 0,02 \text{ s}$ . In alcuni strumenti di laboratorio la frequenza è molto più alta, dell'ordine dei megahertz.

L'*intensità di corrente elettrica* ( $I$ ), o semplicemente *corrente elettrica*, è la carica elettrica  $Q$  che percorre una sezione di un conduttore in un tempo  $t$

$$I = \frac{Q}{t}$$

L'unità di misura SI è il *coulomb al secondo* o *ampere* (A)

Nel SI l'ampere (così chiamato in onore del fisico francese André-Marie Ampère, 1775-1836) è definito come intensità di corrente elettrica che, mantenuta costante in due conduttori rettilinei, paralleli, di sezione circolare trascurabile e posti alla distanza di 1 m l'uno dall'altro nel vuoto, produce nei due conduttori la forza di  $2 \cdot 10^{-7}$  N su ogni metro di lunghezza.

**R.** Amperometro e galvanometro sono sinonimi?

**D.** Gli *amperometri* sono strumenti di misura dell'intensità di corrente elettrica; i *galvanometri* (così chiamati in onore dello scienziato italiano Luigi Galvani, 1737-1798) sono amperometri usati per misurare correnti elettriche molto deboli.

### 27.3. Differenza di potenziale

**D.** La *differenza di potenziale elettrico* (*ddp*,  $E$ ) è' il lavoro necessario per trasportare una carica elettrica  $Q$  da un punto ad un altro di un conduttore elettrico

$$E = \frac{L}{Q} \quad \text{L'unità di misura SI è il } \textit{joule al coulomb}, \text{ o volt (V)}$$

Nel SI il volt (così chiamato in onore del fisico italiano Alessandro Volta (1745-1827)) è definito come differenza di potenziale elettrico esistente tra due sezioni di un conduttore che, percorso dalla corrente elettrica costante 1 A e senza essere sede di altri fenomeni energetici oltre all'effetto Joule dissipato, nel tratto compreso tra le due sezioni considerate, la potenza di 1 W.  $1 \text{ V} = 1 \text{ W/A}$ .

*Esempi.* a) Tra due punti di una nuvola temporalesca, o tra due nuvole, o tra una nuvola e il suolo, si possono stabilire differenze di potenziale molto alte, dell'ordine di centinaia di megavolt, a cui si devono i lampi.

b) In un filo metallico la corrente elettrica si manifesta come migrazione di elettroni da zone ad alta densità elettronica verso zone a densità elettronica più bassa; affinché ciò si verifichi occorre che tra le due zone esista una differenza di potenziale. Per mantenere la *ddp* che permetta un flusso continuo di elettroni si ricorre ad un generatore o ad un accumulatore di corrente: l'energia potenziale elettrica del generatore o dell'

accumulatore si traduce in un aumento dell'energia cinetica degli elettroni di conduzione.

**R.** Voltmetro e voltmetro sono sinonimi?

**D.** No. Il *voltmetro* è uno strumento per la misura della differenza di potenziale tra due punti di un circuito elettrico; *voltmetro*, o *cella elettrolitica*, è una apparecchiatura dove si esegue l'elettrolisi, come vedremo.

#### **27.4. Potenziale di membrana**

Le cellule dei tessuti viventi sono delimitate da una membrana che separa la soluzione intracellulare da quella interstiziale (la soluzione extracellulare che si trova in diretto contatto con le cellule) Le due soluzioni contengono disciolte particelle prive di carica elettrica (es: glucosio), cationi (es:  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) e anioni (es:  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ , anioni proteici  $\text{A}^-$ ). In ciascuna delle due soluzioni le cariche elettriche dei cationi sono bilanciate da quelle degli anioni; tuttavia, nella soluzione intracellulare vi è un'alta concentrazione di potassio e anioni proteici e bassa concentrazione di sodio e ioni cloruro. Nel liquido interstiziale la situazione è capovolta. Abbiamo visto che, nelle soluzioni, le particelle dissolte tendono a diffondere da una zona ad alta concentrazione verso una zona a concentrazione più bassa.  $\text{Na}^+$  e  $\text{Cl}^-$  tendono quindi a diffondere verso l'interno delle cellule mentre  $\text{K}^+$  e  $\text{A}^-$  tendono a diffondere in senso contrario. La membrana cellulare è permeabile agli ioni  $\text{K}^+$  e  $\text{Cl}^-$  mentre è difficilmente attraversata dagli ioni  $\text{Na}^+$  e  $\text{A}^-$  più grandi. Ne deriva una migrazione di  $\text{K}^+$  dall'interno all'esterno della cellula e una migrazione di  $\text{Cl}^-$  in senso contrario. Anche i grossi anioni proteici  $\text{A}^-$  tendono a migrare verso l'esterno ma vengono «fermati» dalla membrana e la stessa cosa si verifica per gli ioni  $\text{Na}^+$  che tenderebbero a diffondere in senso contrario. Questi fenomeni conducono ad una accumulazione di ioni negativi  $\text{A}^-$  sulle pareti interne della membrana cellulare e di ioni positivi  $\text{Na}^+$  sulla parete esterna. La membrana risulta così polarizzata e tra le sue pareti si crea una differenza di potenziale di 50-90 mV, detta *potenziale di membrana*. Un evento

perturbatore (meccanico, chimico, elettrico) può provocare la diminuzione o l'annullamento della polarizzazione ed anche una inversione della polarità.

*Esempio.* Quando si avvicina una mano ad un oggetto molto caldo, per la variazione del potenziale di membrana, viene lanciato un impulso verso il sistema nervoso centrale che risponde con un altro impulso diretto verso i muscoli del braccio: questi si contraggono e la mano si ritrae. Nei mammiferi gli impulsi nervosi possono superare 360 km/h, velocità paragonabile a quella di aereo a elica.

### 27.5. Capacità elettrica

Per un elettrodo la *capacità elettrica* ( $C$ ) è il rapporto tra la carica elettrica  $Q$  e il potenziale  $E$

$$C = \frac{Q}{E} \quad \text{L'unità di misura SI è il coulomb al volt, o farad (F)}$$

Un oggetto a cui si comunica la carica elettrica di  $10^{-5}$  C acquista un potenziale di 120 V. Calcoli la capacità elettrica dell'oggetto.

$$\mathbf{R.} \quad \frac{10^{-5} \text{ C}}{120 \text{ V}} = 0,08 \cdot 10^{-6} \text{ F} = 0,08 \mu\text{F}$$

**D.** Un condensatore elettrico piano è costituito da due lastre metalliche (armature) di uguali dimensioni ed aventi la stessa carica elettrica ma di segno diverso, separati da un isolante elettrico (*dielettrico*). Calcoli la carica elettrica di un condensatore piano avente la capacità di  $4 \mu\text{F}$  tra le cui armature esiste una differenza di potenziale di 100 V.

$$\mathbf{R.} \quad Q = C \times E = 4 \cdot 10^{-6} \text{ F} \times 100 \text{ V} = 4 \cdot 10^{-4} \text{ C}$$

### 27.6. Costante dielettrica o permittività

**D.** La capacità elettrica  $C$  di un condensatore piano è direttamente proporzionale all'area  $A$  delle armature e inversamente proporzionale alla loro distanza  $d$

$$C = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{A}{d} \quad \text{dove } \epsilon_0 \text{ e } \epsilon_r \text{ sono due costanti di proporzionalità.}$$

La prima è una costante universale, la *costante dielettrica nel vuoto* ( $\epsilon_0 = 8,854\ 187\ 81 \cdot 10^{-12}$  F/m) mentre  $\epsilon_r$  è la *costante dielettrica relativa all'isolante*.

*Esempi.* a) Per alcuni gas (aria, He, H<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, CH<sub>4</sub>, CO, CO<sub>2</sub>) ed il vapor d'acqua si può considerare  $\epsilon_r = 1$  F/m.

b) La costante dielettrica relativa dell'*acqua* è molto alta (75 F/m per il ghiaccio a - 5 °C e 80 F/m per l'acqua a 25°C); per gli isolanti solidi è compresa tra un minimo di 2,1 per la carta ad un massimo di 10 per il vetro.

c) L'acqua è ottanta volte più elettroisolante dell'aria. A contatto con l'acqua, per molti composti ionici l'attrazione elettrostatica tra i cationi e gli anioni del cristallo diventa ottanta volte minore, il reticolo cristallino si sfascia e il cristallo si dissolve. Nella soluzione acquosa, cationi e anioni sono liberi di muoversi e non si attraggono a vicenda essendo «avvolti» da un certo numero di molecole di acqua.

Tab. 27/1. Costanti dielettriche relative (F/m), alla temperatura ambiente, di alcuni liquidi.

carbonio tetracloruro	2,24	etere etilico	4,34
benzene	2,27	metanolo	33
carbonio solfuro	2,64	acqua	80

Calcoli la capacità elettrica di un condensatore piano se le due armature circolari aventi il raggio di 5 cm sono separate da un dielettrico di mica ( $\epsilon_r = 6,1$  F/m) avente lo spessore di 0,2 cm.

$$\mathbf{R.} \quad C = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ F/m} \times 6,1 \frac{5^2 \times 3,14 \times 10^{-4} \text{ m}^2}{0,2 \times 10^{-2} \text{ m}} \approx 212 \cdot 10^{-12} \text{ F} \approx 212 \text{ pF}$$

## 27.7. Resistenza e conduttanza elettriche

**D.** Quando un elettrone si muove attraverso un materiale, subisce innumerevoli collisioni con le particelle del materiale e parte della sua energia cinetica si trasforma in calore, come si verifica ad esempio quando una persona vuole attraversare un assembramento di altre. Tutte le sostanze e i materiali presentano una certa resistenza al passaggio della corrente elettrica.

Per un conduttore filiforme percorso da corrente elettrica, la resistenza elettrica  $r$  è direttamente proporzionale alla differenza di potenziale  $E$  tra le due estremità e inversamente proporzionale all'intensità  $I$  della corrente (*1° legge di Ohm*; Georg Simon Ohm, fisico tedesco, 1787-1854)

$$r = \frac{E}{I} \quad \text{L'unità di misura SI è il volt/ampere o ohm } (\Omega)$$

La *conduttanza elettrica* ( $G$ ) è l'inverso della resistenza elettrica

$$G = \frac{1}{r} = \frac{I}{E} \quad \text{L'unità di misura SI è il siemens (S)}$$

Calcoli l'intensità di corrente che circola in un piccolo condizionatore di aria, collegato alla linea elettrica a 220 V, se offre una resistenza di 44  $\Omega$ .

$$\mathbf{R.} \quad I = \frac{E}{r} = \frac{220 \text{ V}}{44 \Omega} = 5 \text{ A}$$

## 27.8. Resistività e conduttività elettriche

**D.** La resistenza elettrica  $r$  di un materiale filiforme è direttamente proporzionale alla lunghezza  $l$  e inversamente proporzionale alla sezione  $A$  (*2° legge di Ohm*)

$l$



$$r = \rho \frac{L}{A}$$

La costante di proporzionalità  $\rho$  si chiama *resistività elettrica* e dipende dalla natura della sostanza o del materiale e dalla temperatura; si esprime in *ohm per metro* ( $\Omega \cdot m$ ).

La *conduttività elettrica* ( $\gamma$ ) è l'inverso della resistività elettrica

$$\gamma = \frac{1}{r}$$

L'unità di misura SI è il *siemens al metro* (S/m).

Gli *elettroconduttori* hanno bassa resistività ( $10^{-9} \div 10^{-5} \Omega \cdot m$ ); gli *elettroisolanti* hanno alta resistività; tra le due categorie si collocano i *semiconduttori*.

**R.** Perché la conduttività elettrica dei solidi varia entro un intervallo tanto ampio?

**D.** Come in un atomo ogni elettrone si trova in un livello energetico ben preciso, così in un cristallo gli elettroni periferici degli atomi possono disporsi soltanto in determinate bande di energia, chiamate *bande permesse*. Le bande permesse aventi piccole differenze di energia possono sovrapporsi; se la sovrapposizione non si verifica, tra ogni banda permessa esistono intervalli (*bande proibite*) in cui gli elettroni non possono trovare collocazione.

\* Nei *metalli*, per la presenza di bande di energia complete o semivuote sovrapposte a bande vuote, anche una piccola differenza di potenziale può creare una corrente elettrica: i metalli sono elettroconduttori. Alla temperatura ambiente gli elettroni dei metalli sono liberi di muoversi da una banda all'altra; la resistività elettrica dei metalli è molto bassa,  $10^{-9} \div 10^{-5} \Omega \cdot m$ . Ad alta temperatura il moto casuale degli

elettroni aumenta ostacolandone il flusso per cui la *resistenza elettrica di un metallo aumenta con l'aumentare della temperatura*.

La resistività  $\rho_t$  di un metallo alla temperatura  $t$  si calcola dalla relazione  $\rho_t = \rho_0 (1 + \beta t)$  dove  $\rho_0$  è la resistività a  $0^\circ\text{C}$  e  $\beta$  un coefficiente che dipende dalla natura del conduttore.

Tab 27.2. Resistività a  $20^\circ\text{C}$  di alcuni metalli. ( $10^{-9} \Omega\cdot\text{m}$ ).

Ag	Cu	Al	W	Fe	Pt	Pb	Hg
16	17	27	55	105	106	210	960

\* Nel *diamante*, per la presenza di bande di energia complete o semivuote separate da un intervallo proibito, anche un' alta differenza di potenziale è insufficiente per produrvi una corrente elettrica: il diamante e altri materiali quali *vetro, porcellana, plastomeri, elastomeri, legno, mica, zolfo*, ecc. sono elettroisolanti. La resistività elettrica degli isolanti è altissima,  $10^{10} \div 10^{20} \Omega\cdot\text{m}$ . Applicando tensioni elevatissime è possibile il passaggio di elettroni attraverso la banda proibita ma ciò può provocare la rottura del materiale.

Tab. 27.3. Resistività di alcuni isolanti ( $\Omega\cdot\text{m}$ ).

vetro	gomma	mica	nailon	PVC	PET	plexiglas	PTFE
$10^{12}$	$10^{13}$	$10^{14}$	$> 10^{14}$	$10^{12}-10^{14}$	$10^{15}$	$> 10^{19}$	$10^{20}$

*Esempio.* Gli isolanti elettrici di vetro e ceramica usati nei cavi dell'alta tensione sono collaudati sottoponendoli a scariche elettriche di migliaia di volt, veri e propri fulmini artificiali.

\* Nel *silicio*, nel *germanio* e in altre sostanze, detti *semiconduttori intrinseci*, la resistività, alla temperatura ambiente, è compresa tra  $10^{-1}$  e  $10^4 \Omega\cdot\text{m}$  e *diminuisce con l'aumentare della temperatura* perchè aumenta il numero degli elettroni che si trasferiscono da una banda all'altra.

Tab. 27/4. Bande proibite in alcuni semiconduttori (eV a  $25^\circ\text{C}$ ).

HgTe	InSb	PbSe	PbTe	PbS	InAs	Ge	Si	GaAs	CdS
0,01	0,23	0,27	0,33	0,39	0,45	0,72	1,10	1,40	2,40

*Esempi.* a) Il migliore conduttore elettrico è l'argento usato, per il suo costo, soltanto in alcuni apparecchi scientifici. Il conduttore attualmente più importante è il rame (nella seconda guerra mondiale era stato sostituito in parte con l'alluminio).

b) Alcuni metalli e leghe, per la loro alta resistività, si usano come resistenze nei forni industriali e domestici.

c) Nelle lampadine ad incandescenza, per il suo alto punto di fusione, si usa il wolframio, in atmosfera di gas inerte (nell'aria brucerebbe e nel vuoto sublimerebbe).

d) Uno dei migliori isolanti elettrici è il politetrafluoroetene (PTFE), costoso; molto più usato è il polietene.

e) I *termistori* sono termometri basati sulla variazione della resistenza elettrica di un semiconduttore al variare della temperatura.

f) La resistività elettrica del germanio è  $0,588 \Omega \cdot m$  e quella del silicio  $625 \Omega \cdot m$ .

## 27.9. Superconduttori

Il fisico olandese H. Kamerlingh Onnes ha scoperto che la resistività elettrica di metalli, leghe, ossidi metallici e persino di alcuni composti organici, quasi si annulla a bassissime temperature, raggiungibili però con procedimenti complessi e costosi. Così ad esempio, la resistività elettrica del mercurio, piuttosto alta alla temperatura ambiente, a  $4,15 \text{ K}$  ( $-269 \text{ }^\circ\text{C}$ ) improvvisamente quasi si annulla. Si parla allora di *superconduttori* che possono essere metalli, leghe e persino alcuni composti organici.

*Esempio.* Il piombo diventa semiconduttore a  $7,17 \text{ K}$  ( $-255 \text{ }^\circ\text{C}$ ); una corrente elettrica di centinaia di ampere, in un anello di piombo raffreddato in elio liquido, circolò per due anni e mezzo senza diminuzione della sua intensità.

La temperatura alla quale un materiale diventa superconduttore si chiama *temperatura critica di transizione*.

Tab. 27/4. Temperature critiche di transizione (K) di alcune sostanze.

Ga	Al	In	Sn	Nb	Mo-Re	Nb <sub>3</sub> Ge	L <sup>(*)</sup>	Y <sup>(**)</sup>
1,09	1,2	3,41	3,72	9,46	12,6	23,1	30-40	90-95

(\*)  $\text{La}_w\text{Ba}_x\text{Cu}_y\text{O}_z$ . (\*\*)  $\text{Y}_w\text{Ba}_x\text{Cu}_y\text{O}_z$

## 27.10. Semiconduttori

I *semiconduttori intrinseci*, di cui abbiamo parlato, sono sostanze (germanio, silicio, solfuri, seleniuri, tellururi, arseniuri, antimoniuri) aventi, alla temperatura ambiente, resistività comprese tra  $10^{-1}$  e  $10^4 \Omega \cdot m$ .

I *semiconduttori estrinseci* sono semiconduttori «drogati» per l'aggiunta di piccolissime quantità di altri elementi.

*Esempi.* Il germanio è un solido covalente avente la struttura del diamante; nel suo reticolo cristallino ogni atomo è circondato da altri quattro con ciascuno dei quali condivide un doppietto elettronico. La resistività elettrica del germanio è piuttosto alta ( $0,59 \Omega \cdot m$ ) per cui questo semimetallo è un semiconduttore intrinseco.

a) In un cristallo di germanio viene introdotta una piccolissima quantità di *arsenico*. L'atomo di arsenico possiede 5 elettroni sull'orbitale più esterno: quattro elettroni formano un legame con quattro atomi di germanio ma rimane un elettrone libero. Gli elettroni liberi, nel germanio «drogato» con arsenico (semiconduttore di tipo *n*) conferiscono al semimetallo una certa conducibilità elettrica; applicando una *ddp* gli elettroni migrano dal polo negativo verso il polo positivo, come avviene per i conduttori metallici.

b) In un cristallo di germanio viene introdotta una piccolissima quantità di *boro*. L'atomo di boro possiede 3 elettroni nell'orbitale più esterno per cui tre atomi di boro possono formare un legame con tre atomi di germanio ma rimane un posto vuoto per un elettrone, una *lacuna elettronica*. Se ora si applica una *ddp* al cristallo di germanio «drogato» con boro (semiconduttore di tipo *p*) l'elettrone più vicino alla lacuna, attratto dal polo positivo, la colma; si crea così un'altra lacuna che sarà colmata da un altro elettrone e così via. Anche in questo caso il germanio diventa conduttore e le lacune si comportano come fossero portatori di cariche elettriche positive. Il passaggio di corrente si può considerare come uno spostamento di lacune dal polo positivo verso il polo negativo.

## 27.11. Potenza elettrica

La *potenza elettrica* (*P*) è il lavoro *L* svolto dalla corrente elettrica in un determinato tempo

$$P = \frac{L}{t} \quad \text{L'unità di misura SI è il } \textit{joule/secondo} \text{ o } \textit{watt} \text{ (W)}$$

La potenza elettrica si può calcolare con le relazioni

$$P = E \times I \quad P = r \times I^2 \quad P = E^2 / r$$

dalle quali si deduce che, in un circuito elettrico, a parità di potenza, aumentando la tensione diminuisce l'intensità di corrente, e viceversa.

*Esempi.* a) Si può dimostrare che  $P = E \times I$  partendo dalle definizioni di potenziale ( $E = L/Q$ ), da cui  $L = E \times Q$  e di intensità di corrente ( $I = Q/t$ )

$$P = \frac{L}{t} = \frac{E \times Q}{t} = E \frac{Q}{t} = E \times I$$

b) Si può dimostrare che  $P = r \times I^2$  partendo dalle definizioni di potenza ( $P = E \times I$ ) e di resistenza ( $r = E/I$  da cui  $E = r \times I$ )

$$P = E \times I = r I \times I = r I^2$$

c) Si può dimostrare che  $P = E^2/r$  partendo dalle definizioni di resistenza ( $r = E/I$  da cui  $I = E/r$ ) e di potenza ( $P = E \times I$ )

$$P = E \times I = E \frac{E}{r} = \frac{E^2}{r}$$

Calcoli: a) La corrente elettrica che circola in un asciugacapelli avente la potenza di 1,1 kW sotto la tensione di 220 V.

b) La resistenza elettrica di una stufetta da 4 kW al passaggio di 20 A.

c) La resistenza di un ferro da stiro da 600 W sotto la tensione di 220 V.

- R.** a)  $I = P/E = 1100 \text{ W}/220 \text{ V} = 5 \text{ A}$ .  
 b)  $r = P/I^2 = 4000 \text{ W} / (20 \text{ A})^2 = 10 \text{ } \Omega$ .  
 c)  $r = E^2/P = (220 \text{ V})^2 / 600 \text{ W} = 81 \text{ } \Omega$ .

Gli elettroni, anche attraversando un conduttore, incontrano sempre una certa resistenza e trasformano parte della loro energia in calore: la temperatura del conduttore aumenta (*effetto Joule*). La potenza elettrica utilizzabile è quindi la differenza tra la potenza erogata dal generatore e la potenza dissipata in calore.

*Esempio.* Per una linea elettrica il rendimento della trasmissione di corrente è tanto più elevato quanto più alta è la tensione; per questo motivo, la corrente a bassa tensione prodotta nelle centrali elettriche viene portata ad alta tensione e inviata agli utilizzatori che la dovranno riconvertire a bassa tensione.

## 27.12. Energia elettrica

L'unità di misura SI dell'energia elettrica (la indicheremo con  $\underline{E}$  per non confonderla con la differenza di potenziale) è il *joule*; tuttavia, partendo dall'equazione  $P = L/t = \underline{E}/t$ , l'energia si esprime anche come prodotto della potenza per il tempo ( $\underline{E} = P \times t$ ) e quindi può essere misurata in *watt per secondo* (W·s).

Una unità non SI ancora usata per esprimere l'energia elettrica è il *kilowattora* (kWh), corrispondente alla potenza di 1 kW utilizzata nel tempo di 1 h.

L'energia prodotta in una centrale termoelettrica si esprime anche in *tep* (tonnellate equivalenti di petrolio);  $1 \text{ tep} \cong 4 \cdot 10^7 \text{ kJ}$ .

*Esempio.* Calcoliamo la potenza (in kWh) e l'energia elettrica assorbita in 5 h da una lampada, a 220 V, in cui passano 0,5 A.

$$P = E \times I = 220 \text{ V} \times 0,5 \text{ A} = 110 \text{ W}$$

$$\underline{E} = P \times t = 110 \text{ W} \times 5 \text{ h} = 550 \text{ Wh} = 0,55 \text{ kWh}$$

In un quotidiano, anni orsono, è apparsa questa perla: «Il kilowatt è la forma più costosa di energia». Scherzi a parte, il kilowatt è: a) Una unità di misura della potenza? b) Una unità di misura dell'energia?

**R.** La risposta è a).

## 27.13. Circuito elettrico

**D.** Un semplice circuito elettrico è costituito da una pila che fornisce l'energia necessaria per accendere la lampadina. Gli elettroni fluiscono dal polo negativo del generatore, attraversano un filo avente resistenza elettrica trascurabile e poi il filamento della lampadina, avente una certa resistenza, dove l'energia elettrica si trasforma parte in energia luminosa e parte in

calore, e ritornano nel polo positivo del generatore. E' questo il senso reale della corrente elettrica; un tempo, per convenzione, si era stabilito il contrario. Quando, per un motivo qualsiasi, la resistenza dell'utilizzatore diminuisce bruscamente, per la legge di Ohm l'intensità di corrente aumenta fortemente provocando, per l'effetto Joule, il surriscaldamento dei conduttori; la guaina plastica isolante che li riveste può deteriorarsi o incendiarsi. Il fenomeno si chiama *corto circuito* e si previene inserendo nel circuito un fusibile o meglio un interruttore differenziale (*salvavita*) che apre automaticamente il circuito quando l'intensità di corrente aumenta oltre un valore prefissato.

Si definisce impropriamente *forza elettromotrice (fem)* la differenza di potenziale esistente tra i due poli del generatore quando il circuito è «aperto», cioè quando in esso non circola corrente. Quando il circuito è «chiuso» circola una corrente e la *ddp* tra i due poli del generatore (*tensione ai morsetti*) si abbassa a causa della resistenza interna del generatore stesso.

*Esempio.* Una pila ha una *fem* di 1,6 V e una resistenza interna  $r_i = 0,1 \Omega$ . Calcoliamo la tensione ai morsetti della pila quando nel circuito circola la corrente di 2 A.

$$\begin{array}{ll} \text{Circuito aperto:} & I = 0 \quad E = 1,6 \text{ V} \\ \text{Circuito chiuso:} & E = r_i I = 0,1 \Omega \times 2 \text{ A} = 0,2 \text{ V (caduta di tensione)} \\ & E = 1,6 - 0,2 = 1,4 \text{ V} \end{array}$$

## 27.14. Elettrolisi 1

**D.** I metalli, la grafite e i semiconduttori *sono conduttori elettronici*; quando in essi circola corrente elettrica non avvengono reazioni chimiche.

La corrente elettrica è trasportata anche dagli *ioni* presenti nei *sali fusi* e nelle *soluzioni acquose* dei sali, degli acidi e delle basi (*conduttori elettrolitici* o *elettroliti*).

L' *elettrolisi* è il passaggio della corrente elettrica in un elettrolito, accompagnata da una serie di reazioni chimiche che non possono avvenire spontaneamente ma sono realizzabili soltanto fornendo energia elettrica al sistema. Si ricorda che, rispetto agli atomi, i cationi hanno carica elettrica positiva per deficienza di elettroni e gli anioni carica negativa per eccesso

di elettroni. Quando in un elettrolito si immergono due conduttori (*elettrodi*) inerti, collegati con un generatore di corrente, gli ioni, che prima si muovevano disordinatamente, ora migrano verso gli elettrodi e, raggiuntili, perdono la loro carica diventando atomi, o molecole, o aggruppamenti atomici (*prodotti primari* dell'elettrolisi).

Sovente, dai prodotti primari si originano altre sostanze, i *prodotti secondari* dell'elettrolisi.

Le apparecchiature di laboratorio e industriali in cui si esegue l'elettrolisi sono dette *celle elettrolitiche* o *voltametri*.

\* L' *anodo* è l'elettrodo collegato con il *polo positivo* del generatore e *ad* esso gli anioni cedono elettroni.

\* Il *catodo* è l'elettrodo collegato con il *polo negativo* del generatore e *da* esso i cationi acquistano elettroni.

Risponda ai QSM. 1) Nella elettrolisi, all'anodo: a) Gli anioni agiscono da riducenti e si ossidano. b) Gli anioni agiscono da ossidanti e si riducono. 2) Nella elettrolisi, al catodo: a) I cationi agiscono da riducenti e si ossidano. b) Gli anioni agiscono da ossidanti e si riducono.

**R.** 1) La risposta è a). 2) La risposta è b).

**D.** Il numero di elettroni forniti dal catodo è uguale a quello degli elettroni ceduti all'anodo. Così ad esempio, quando si esegue l'elettrolisi del sodio cloruro *fuso*, i cationi  $\text{Na}^+$  migrano verso l'elettrodo negativo e gli anioni  $\text{Cl}^-$  verso l'elettrodo positivo

Al polo (-) «arrivano» elettroni  $\text{Na}^+ + e \rightarrow \text{Na}$   
Lo ione sodio *si riduce* e sul catodo si deposita sodio.

Dal polo (+) «partono» elettroni  $2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 \uparrow + 2e$   
Lo ione cloruro *si ossida* e sull'anodo si sviluppa cloro.

*Esempio.* Quando si esegue l'elettrolisi di una *soluzione acquosa* di sodio cloruro i cationi  $\text{Na}^+$  migrano verso l'elettrodo negativo e gli anioni  $\text{Cl}^-$  verso l'elettrodo positivo ma si formano prodotti secondari, diversi secondo le condizioni, come vedremo più avanti.



Abbiamo visto che 1  $\Phi$  (faraday), carica elettrica portata da 1 mol di elettroni, equivale a 96 500 C.

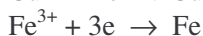
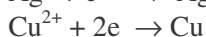
Risponda alle domande: a) Quante moli di elettroni, nell'elettrolisi di un sale  $C^+B^-$ , acquistano 1 mol di  $C^+$  e cedono 1 mol di  $B^-$ ?

b) Quante moli di elettroni, nell'elettrolisi di un sale  $C^{2+}B^{2-}$ , acquistano 1 mol di  $C^{2+}$  e cedono 1 mol di  $A^{2-}$ ?

**R.** a) 1 mol di elettroni ovvero 96 500 C.  
b) 2 mol di elettroni ovvero 193 kC.

**D.** Quando in un elettrolito passa la corrente di 1  $\Phi$  agli elettrodi si scaricano 1 equivalente del catione e 1 equivalente dell'anione (*Legge di Faraday*). Si ricorda che l'equivalente di un ossidante e di un riducente è la massa di sostanza che acquista o cede 1 mol di elettroni.

*Esempio.* Le masse di 1 mol di argento, di rame e di ferro sono rispettivamente 108 g, 63,5 g e 56 g. Quando tre soluzioni di un sale di argento, di rame(II) e di ferro(III), sono attraversate da 1  $\Phi$ , al catodo avvengono le reazioni di riduzione



Si separano perciò 1 eq di argento ( $Ag/1 = 108$  g), 1 eq di rame ( $Cu/2 = 63,5/2 = 31,7$  g) e 1 eq di ferro ( $Fe/3 = 56/3 = 18,7$  g).

Calcoli quanti elettroni sono necessari per scaricare: a) 1 eq di  $Cr^{3+}$ . b) 1 mol di  $Cr^{3+}$ .

**R.** a)  $6 \cdot 10^{23}$     b)  $1,8 \cdot 10^{24}$ .

**D.** Calcoli quanti grammi di argento ( $Ag = 108$ , eq = 108) si depositano sul catodo quando in una soluzione di argento nitrato passano 6 A per 30 min.

**R.**  $Q = I \times t = 6 \text{ A} (30 \times 60) \text{ s} = 10\,800 \text{ C}$

$$10\,800 \text{ C} \frac{1 \text{ eq}}{96\,500 \text{ C}} = 0,112 \text{ eq} \times 108 = 12 \text{ g di Ag}$$

**D.** Calcoli l'intensità di corrente elettrica necessaria per depositare, da una soluzione di  $\text{AgNO}_3$ , in 10 min, 0,2 mol di argento.

**R.**  $0,2 \text{ mol} = 0,2 \text{ eq} \quad 0,2 \text{ eq} \times 96\,500 \text{ C} = 19\,300 \text{ C}$

$$I = \frac{Q}{t} = \frac{19\,300 \text{ C}}{(10 \times 60) \text{ s}} = 32,2 \text{ A}$$

### 27.15. Conduttanza degli elettroliti

**D.** Le leggi di Ohm non sono applicabili agli elettroliti in quanto, al passaggio di corrente continua, sugli elettrodi si formano depositi o si sviluppano gas che provocano l'insorgere di una forza controelettromotrice (di cui parleremo più avanti). Inoltre, la migrazione dei cationi verso il catodo e degli anioni verso l'anodo, a velocità diverse, produce variazioni di concentrazione nelle vicinanze degli elettrodi. Si aggira l'ostacolo eseguendo le misure in corrente alternata. Gli elettroliti conducono anche la corrente alternata ma, per la sua natura (alternanza periodica dei poli) diventano impossibili la polarizzazione degli elettrodi e la migrazione degli ioni.

*Esempio.* Quando si fa attraversare un elettrolito da una corrente alternata di 50 Hz, gli elettrodi cambiano di segno cinquanta volte in un secondo per cui cationi e anioni si scaricano alternativamente al catodo e all'anodo: la corrente passa ma non si verificano variazioni della composizione chimica e della concentrazione dell'elettrolito.

La resistenza  $r$  di un elettrolito in cui sono immersi due elettrodi metallici inattaccabili affacciati a distanza  $l$  ed aventi area  $A$ , è data dalla relazione

$$r = \rho \frac{l}{A}$$

Viene misurata, in c.a., la resistenza di un elettrolito, in cui sono immersi due elettrodi di platino uguali ( $0,1 \times 0,15 \text{ cm}$ ), alla distanza di 1 cm, trovando  $0,52 \, \Omega$ . Calcoli la conduttività.

$$\mathbf{R.} \rho = \frac{r A}{l} = \frac{0,52 \Omega ( 0,01 \times 0,015 ) \text{ m}^2}{0,01 \text{ m}} = 0,0078 \Omega \cdot \text{m}$$

$$\gamma = \frac{1}{0,0078} = 128 \text{ S}$$

Abbiamo visto che la resistività dei conduttori metallici aumenta con l'aumentare della temperatura. Per gli elettroliti, un aumento di temperatura aumenta il grado di dissociazione e quindi la concentrazione degli ioni; di conseguenza, la resistività di un elettrolito *diminuisce* con l'aumentare della temperatura.

### 27.16. Conduttività molare.

La conduttività delle soluzioni acquose degli elettroliti dapprima aumenta con l'aumentare della concentrazione, poi diminuisce. La *conduttività ionica molare* ( $\gamma_m$ ) è la conduttività elettrica di 1 mol di uno ione tra due elettrodi ad 1 m di distanza per una soluzione infinitamente diluita; si esprime in *siemens per metro quadrato alla mole* ( $\text{S} \cdot \text{m}^2/\text{mol}$ ).

«La conduttività molare di un elettrolita è la somma delle conduttività molari del catione e dell'anione» (*legge di Kohlrausch della migrazione indipendente*).

Tab. 27/5. Conduttività molari di alcuni ioni a 25 °C ( $10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^2/\text{mol}$ )

Li <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	F <sup>-</sup>	Ca <sup>2+</sup> /2	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /2	OH <sup>-</sup>	H <sup>+</sup>
3,9	5,0	5,5	5,9	7,0	8,0	19,8	34,9

### 27.17. Tensione di soluzione

**D.** Si definisce *tensione di soluzione* la tendenza di un metallo a passare in soluzione come ione.

Quando si immerge una lastra di un metallo M nella soluzione di un suo sale, il metallo tende a passare in soluzione come catione M<sup>n+</sup>. Il catione M<sup>n+</sup> della soluzione tende a sua volta a depositarsi sul metallo;

come misura di questa tensione, opposta alla tensione di soluzione, può essere assunta la pressione osmotica. Ad un certo punto la velocità di dissoluzione degli atomi eguaglia la velocità di deposizione degli ioni e si stabilisce l'equilibrio:  $M \rightleftharpoons M^{n+} + n e$ . Si possono verificare due casi.

\* Quando la tensione di soluzione del metallo è superiore alla pressione osmotica del catione, alcuni atomi superficiali del metallo passano in soluzione come cationi lasciando sulla lastra i corrispondenti elettroni. Il metallo *si carica negativamente* e la soluzione, nella zona più vicina alla superficie della lastra, è caratterizzata da un eccesso di cationi, cariche positive. Sull' interfaccia metallo/soluzione si stabilisce un doppio strato elettrico.

\* Quando la tensione di soluzione del metallo è inferiore alla pressione osmotica dello ione, alcuni cationi della soluzione si depositano sulla lastra *caricandola positivamente* mentre nella zona di soluzione più vicina alla lastra, per la perdita di cationi, prevale la carica negativa degli anioni. Anche in questo caso si stabilisce un doppio strato elettrico.

In entrambi i casi, tra metallo e soluzione si stabilisce una *ddp*, *misurabile soltanto per confronto* con un'altra coppia ox/red. Il sistema metallo/soluzione prende il nome di *semielemento galvanico* e la differenza di potenziale metallo/soluzione si chiama *potenziale dell'elettrodo*, di cui abbiamo già parlato a proposito delle coppie redox.

### 27.18. Equazione di Nernst

**D.** L'*equazione di Nernst* è un'equazione che permette di calcolare il potenziale  $E$  dell'elettrodo di un semielemento galvanico. Per un semielemento metallo/catione assume la forma

$$E = E^0 + \frac{R T}{n \Phi} \ln \frac{[M^{n+}]}{[M]}$$

dove  $R$  è la costante universale dei gas,  $T$  la temperatura assoluta,  $n$  il numero di elettroni scambiati tra metallo e catione,  $[M^{n+}]$  e  $[M]$  le concentrazioni molari del catione e del metallo. (Si dovrebbero usare le *attività* per cui, usando le concentrazioni, i calcoli risultano approssimati).  $E^0$  si chiama *potenziale normale* ed è il potenziale all'elettrodo alla temperatura di 25 °C quando le concentrazioni sono unitarie. Assumendo  $[M] = 1$ , l'equazione di Nernst, alla temperatura di 25 °C (298 K) conglobando  $R$  e  $\Phi$  ed usando i logaritmi decimali, diventa

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg [M^{n+}]$$

L'ultima equazione si ricava ponendo  $R = 8,31 \text{ l}\cdot\text{kPa}/\text{K}\cdot\text{mol}$ ,  $T = 273+25 = 298 \text{ K}$ ,  $\Phi = 96\,500 \text{ C}$  e introducendo il fattore di conversione tra logaritmo naturale e logaritmo decimale ( $\ln a = 2,3026 \lg a$ )

$$E = E^0 + \frac{2,3 \times 8,31 \times 298}{n \times 96\,500} \lg [M^{n+}] = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg [M^{n+}]$$

Per una generica reazione di ossidoriduzione  $ox + e \rightleftharpoons red$  a 25 °C l'equazione di Nernst diventa

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[ox]}{[red]}$$

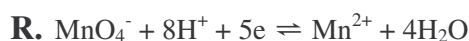
I potenziali normali  $E^0$  sono quelli di cui abbiamo parlato trattando l'ossidoriduzione, misurati per confronto con la coppia standard



Scriva le equazioni di Nernst relative alle semireazioni a)  $\text{Zn}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Zn}$ ;  
 b)  $\text{Fe}^{3+} + \text{e} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$ .

$$\text{R. a) } E = E^0 + \frac{0,059}{2} \lg [\text{Zn}^{2+}] \quad \text{b) } E = E^0 + 0,059 \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

**D.** Scriva l'equazione di Nernst relativa alla semireazione in cui lo ione permanganato si riduce a catione manganese in soluzione acida.



$$E = E_0 + 0,059 \lg \frac{[\text{MnO}_4^-] [\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

**D.** Calcoli il potenziale della coppia  $\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}$ , avente potenziale redox normale - 2,36 V, quando il metallo è immerso in una soluzione di un sale di magnesio contenente: a) 0,1 mol/l  $\text{Mg}^{2+}$ . b) 0,01 mol/l  $\text{Mg}^{2+}$ .

$$\text{R. } \begin{aligned} \text{a) } & - 2,36 + 0,059/2 \lg 0,1 = - 2,39 \\ \text{b) } & - 2,36 + 0,059/2 \lg 0,01 = - 2,42 \end{aligned}$$

## 27.19. Elementi galvanici

**D.** Gli *elementi galvanici*, o *pile*, sono generatori di corrente costituiti dall'unione di due semielementi galvanici. Come abbiamo visto, avviene una ossidoriduzione quando il riducente RED di una coppia ox/RED cede elettroni ad un ossidante OX di una coppia OX/red avente potenziale più alto.

*Esempio.* Quando una lastra di zinco viene immersa in una soluzione di rame solfato, lo zinco si ossida ( $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{e}$ ) e lo ione rame si riduce ( $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Cu}$ ) perchè avviene un trasferimento diretto di elettroni dallo zinco allo ione rame.

Da una reazione redox è possibile produrre corrente elettrica se la coppia redox che fornisce gli elettroni (potenziale più basso), viene separata con vari accorgimenti dalla coppia redox che li riceve (potenziale più alto) costruendo una pila, rappresentabile con la sequenza

(-) RED | ox || OX | red (+).

La *fem* della pila è la differenza tra i potenziali dei due semielementi.

*Esempi.* a) La *pila Daniell* (di interesse storico) è costituita da due semielementi: zinco in una soluzione di un sale di zinco e rame in una soluzione di un sale di rame: (-) | Zn | Zn<sup>2+</sup> || Cu<sup>2+</sup> | Cu | (+). I semielementi sono separati da un setto poroso oppure sono contenuti in due recipienti diversi collegati da un «ponte salino» contenente una soluzione conduttrice di un cloruro o nitrato alcalino. Se ora si collega lo zinco con il rame attraverso un circuito esterno in cui è inserito un galvanometro, lo strumento indica un passaggio di corrente dallo zinco (polo negativo; per Zn<sup>2+</sup>/Zn,  $E^0 = -0,76$  V) al rame (polo positivo, per Cu<sup>2+</sup>/Cu,  $E^0 = +0,35$  V). L'elettrodo di zinco si consuma passando in soluzione e producendo elettroni (Zn → Zn<sup>2+</sup> + 2e); questi passano nel circuito esterno e rientrano nell'elettrodo di rame che si ingrossa per la reazione Cu<sup>2+</sup> + 2e → Cu.

b) Nella *pila Leclanché*, cilindrica (catodo di grafite / ammonio cloruro, diossido di manganese / anodo di zinco) avvengono le semireazioni: Zn → Zn<sup>2+</sup> + 2e; 2NH<sub>4</sub><sup>+</sup> + 2MnO<sub>2</sub> + 2e → 2NH<sub>3</sub> + 2MnO(OH).

c) Nella *pila Ruben- Mallory*, o pila «a bottone» (catodo di ossido di mercurio / potassio tetraidrossozincato / anodo di zinco amalgamato) avvengono le semireazioni: Zn + 2OH<sup>-</sup> → Zn(OH)<sub>2</sub> + 2e; HgO + H<sub>2</sub>O + 2e → 2OH<sup>-</sup> + Hg.

Stabilisca la direzione degli elettroni nel circuito esterno delle seguenti pile: a) Mg | Mg<sup>2+</sup> || Sn<sup>2+</sup> | Sn. b) Sn | Sn<sup>2+</sup> || Ag<sup>+</sup> | Ag. Il potenziale normale della coppia Mg<sup>2+</sup>/Mg è - 2,36 V, quello della coppia Sn<sup>2+</sup>/Sn è - 0,14 V e quello della coppia Ag<sup>+</sup>/Ag è + 0,80 V.

**R.** a) Da Mg a Pb. b) Da Sn ad Ag.

**D.** Nelle celle galvaniche (al contrario di quanto abbiamo visto per le celle elettrolitiche) l'elettrodo *negativo* avente potenziale inferiore  $E_1$  è l'*anodo* (es. Zn nella pila Daniell) mentre l'elettrodo *positivo*, avente potenziale superiore  $E_2$  è il *catodo* (es. Cu nella pila Daniell). La *fem* della pila è la differenza  $\Delta E = E_1 - E_2$ .

Calcoli la *fem* di una pila in cui un semielemento è zinco immerso in una soluzione 0,1 M di zinco nitrato (per  $Zn^{2+}/Zn$ ,  $E^0 = -0,76$  V) e l'altro è piombo immerso in una soluzione 0,02 M di piombo nitrato (per  $Pb^{2+}/Pb$ ,  $E^0 = -0,13$  V).

**R.** Anche in questa pila lo zinco è il riducente:  $(-) | Zn | Zn^{2+} 0,1 M || Pb^{2+} 0,02 M | Pb | (+)$ , per cui

$$E_{Zn} = -0,76 + \frac{0,059}{2} \lg 0,1 = -0,79 \text{ V} \quad E_{Pb} = -0,13 + \frac{0,059}{2} \lg 0,02 = -0,18 \text{ V}$$

$$fem = -0,18 - (-0,79) = 0,61 \text{ V}$$

**D.** Calcoli la *fem* di una pila in cui un semielemento è argento immerso in una soluzione M di argento nitrato e l'altro è costituito dalla coppia  $2H^+/H_2$ . Per la coppia  $Ag^+/Ag$ ,  $E^0 = 0,80$  V.

**R.** La seconda coppia è la coppia standard avente per convenzione  $E^0 = 0$  per cui  $\Delta E = 0,8$ .

### 27.20. Pile a concentrazione

Una *fem* si può anche produrre in pile di cui un semielemento è costituito da un metallo immerso nella soluzione del suo ione e l'altro semielemento dallo stesso metallo immerso nella soluzione dello stesso ione ma a *concentrazione diversa*.

Calcoli la *fem* della pila  $Ag | Ag^+ 0,001 M || Ag^+ 0,1 M | Ag$ . Per la coppia  $Ag^+/Ag$ ,  $E^0 = 0,80$  V )

$$\begin{aligned} \mathbf{R.} \quad E_{0,001} &= 0,80 + 0,059 \lg 10^{-3} = 0,80 + 0,059 (-3) = 0,62 \text{ V} \\ E_{0,1} &= 0,80 + 0,059 \lg 10^{-1} = 0,74 \text{ V} \quad \Delta E = 0,74 - 0,62 = 0,12 \text{ V} \end{aligned}$$

### 27.21. Elettrodo a idrogeno

**D.** L'*elettrodo a idrogeno*, il semielemento standard, è costituito da una lastrina di platino immersa in una soluzione acida, sulla quale arriva una corrente di idrogeno alla pressione di 1 atm. Poichè si è stabilito per



convenzione, per la coppia  $2\text{H}^+/\text{H}_2$ ,  $E^0 = 0$ , il potenziale  $E$  dell'elettrodo a idrogeno è

$$E = 0,059 \lg [\text{H}^+] \quad \text{ovvero, cambiando di segno,} \quad E = -0,059 - \lg [\text{H}^+]$$

Ma  $-\lg \text{H}^+$  è il pH della soluzione, per cui il potenziale dell'elettrodo a idrogeno dipende dalla concentrazione idrogenionica della soluzione, cioè dal pH.

$$E = -0,059 \text{ pH}$$

Calcoli il potenziale di un elettrodo a idrogeno quando la soluzione: a) E' una soluzione 1 M di acido molto forte. b) Ha pH 3,5.

$$\mathbf{R.} \quad \text{a) } \text{pH} = 0 \quad E = 0 \quad \text{b) } \text{pH} = 3,5 \quad E = -0,059 \times 3,5 = -0,21 \text{ V}$$

**D.** Il potenziale di un elettrodo a idrogeno in una soluzione acquosa è - 118 mV. Calcoli la concentrazione dello ione idronio nella soluzione.

$$\mathbf{R.} \quad \text{pH} = E / -0,059 = -0,118 / -0,059 = 2 \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-2} \text{ mol/l.}$$

## 27.22. Determinazione del pH

**D.** Nella soluzione di cui si vuole determinare il pH si immergono due elettrodi: un *elettrodo di riferimento*, di cui si conosce il potenziale, e un *elettrodo di misura*, il cui potenziale dipende dal pH della soluzione. Si forma così una pila di cui è possibile misurare la *fem* mediante un potenziometro (chiamato in questo caso *pHmetro* o *piaccametro*); sullo strumento si legge direttamente il pH.

Come *elettrodo di riferimento* si potrebbe usare un elettrodo a idrogeno ma sono più pratici l'*elettrodo a calomelano* e l'*elettrodo ad argento*. Il primo è costituito da mercurio ricoperto da mercurio(I) cloruro (*calomelano*) e da una soluzione di potassio cloruro; il secondo da argento ricoperto da argento cloruro e da una soluzione di potassio cloruro. Come *elettrodo di misura* si impiega l'*elettrodo di vetro*, essenzialmente un tubo di vetro speciale terminante in un bulbo sottile (spessore < 0,1 mm) contenente una soluzione tampone in cui pesca un filo di platino per i collegamenti. Semplificando al massimo, si può considerare il vetro della bolla come

una membrana permeabile agli ioni  $H^+$ . Tra la soluzione della bolla e la soluzione a pH incognito si crea una *ddp* che dipende soltanto dai valori del pH interno ed esterno.

La misura del pH è semplificata usando gli *elettrodi combinati*, racchiudenti in un unico contenitore l'elettrodo di riferimento e quello di misura.

Particolari *elettrodi ionoselettivi*, il cui potenziale dipende dalla concentrazione di un determinato ione, collegati ad un elettrodo di riferimento, permettono la determinazione della concentrazione di quello ione in una soluzione. Le misure della *ddp* si effettuano mediante potenziometri detti in questo caso *ionometri*.

### 27.23. Corrosione dei metalli

**D.** La corrosione di un metallo è un fenomeno elettrochimico dovuto all'azione combinata dell'ossigeno dell'aria, dell'acqua e di altri agenti chimici presenti nell'atmosfera, nell'acqua dolce e marina o nel terreno. La corrosione è un processo lento ma diventa rapido quando si forma una pila in cui il metallo che subisce la corrosione funziona da anodo, cedendo elettroni e quindi ossidandosi. Possono agire da catodo (accettore di elettroni) un altro metallo, le particelle di carbonio dello smog, le impurezze presenti nel metallo, gli stessi prodotti della corrosione, l'ossigeno dell'aria ( $O_2 + 2H_2O + 4e \rightleftharpoons 4OH^-$ ;  $E^0 = + 0.40$  V). Si devono perciò evitare giunzioni tra metalli diversi; la saldatura ideale, sotto questo punto di vista, è quella autogena.

*Esempi.* a) La *latta* è banda di acciaio stagnata. Lo stagno è meno corrodibile del ferro avendo la coppia  $Sn^{2+}/Sn$  potenziale redox più alto. Quando però la latta sviene scalfita, il ferro arrugginisce rapidamente perchè si forma una pila (-)  $Fe|Fe^{2+}||Sn^{2+}|Sn$  (+) in cui il ferro dona elettroni e quindi passa in soluzione.

b) La coppia  $Zn^{2+}/Zn$  ha un potenziale molto più basso di quello della coppia  $Fe^{2+}/Fe$  eppure il *ferro zincato* trova larga applicazione. Sembrerebbe un controsenso ricoprire un metallo con un metallo meno nobile ma non è così. Quando il ferro zincato viene scalfito non arrugginisce perchè è lo zinco che si corrode in sua vece, a differenza di quanto si verifica per la banda stagnata.

d) I serbatoi di acciaio interrati vengono collegati con piastre di zinco o di magnesio: i due metalli agiscono da anodo cedendo elettroni al ferro e proteggendolo dalla corrosione.

e) E' stato calcolato che, annualmente, il 2 % del ferro va perduto sotto forma di ruggine. Il ferro puro a contatto con l' acqua pura priva di sali e di ossigeno, pur essendo un metallo comune, non arrugginisce. Quando un oggetto di acciaio viene in contatto con acqua non disareata si manifesta ben presto la ruggine perchè si forma una pila (-)  $\text{Fe} \parallel \text{Fe}^{2+} \parallel \text{OH}^- \parallel \text{O}_2$  (+) in cui il ferro cede elettroni all'ossigeno, passando in soluzione come ione  $\text{Fe}^{2+}$ , dal quale si origina poi una miscela di idrossidi di ferro(II) e ferro(III).

### 27.24. Passivazione

**D.** La *passivazione* è la formazione di un ossido o di un sale protettivo sulla superficie di un metallo, spontanea o provocata ad arte.

*Esempio.* Il potenziale redox della coppia  $\text{Al}^{3+}/\text{Al}$  è molto basso (- 1,66 V) eppure l'alluminio e le sue leghe resistono molto meglio del ferro alla corrosione atmosferica. Ciò è dovuto alla formazione spontanea di un sottile strato di ossido di alluminio molto resistente, a cui il metallo deve il suo aspetto biancastro.

Uno strato protettivo più spesso viene ottenuto mediante elettrolisi di soluzioni diluite di acido solforico o altri acidi, in cui l'anodo costituisce l'oggetto di alluminio da passivare; se poi, nel bagno di passivazione, si aggiungono coloranti capaci di formare complessi con l'alluminio, si ottengono i comuni e poco costosi oggetti in alluminio anodizzato colorato.

**R.** Ho sentito parlare della parkerizzazione. Di che cosa si tratta?

**D.** La *parkerizzazione*, o *bonderizzazione*, o *fosfatazione*, è un trattamento dell'acciaio con soluzioni di fosfati metallici: si forma uno strato di fosfati di per sé poco resistente alla corrosione ma che protegge bene il metallo verniciato. Se a un oggetto di acciaio viene tolta la vernice, si forma rapidamente la ruggine; ciò non si verifica se il metallo è stato prima fosfatato.

### 27.25. Forza controelettromotrice

**D.** La *forza controelettromotrice* (*fcem*) è la *fem* prodotta dalle sostanze che si formano sugli elettrodi nel corso dell'elettrolisi e dalla diminuzione della concentrazione dell'elettrolito.

*Esempio.* Quando si sottopone all'elettrolisi, usando elettrodi di platino, una soluzione di rame cloruro, al polo negativo si deposita rame ( $\text{Cu}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Cu}$ ) e al polo positivo si sviluppa cloro ( $2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2e$ ). A questo punto il platino non è più un semplice conduttore di corrente: il catodo diventa un elettrodo  $\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}$  e l'anodo un elettrodo  $\text{Cl}_2/\text{Cl}^-$ , aventi il loro caratteristico potenziale. La cella elettrolitica (consumatrice di corrente) diventa una cella galvanica (produttrice di corrente). Inoltre, nel corso dell'elettrolisi la concentrazione degli ioni, soprattutto nelle vicinanze degli elettrodi, diminuisce, per cui la differenza tra il potenziale catodico e il potenziale anodico aumenta. Per questi motivi, tra i due elettrodi si stabilisce una *tensione di polarizzazione* o *forza contro elettromotrice (fem)* che si oppone a quella del generatore. Affinchè possa avvenire l'elettrolisi è necessario vincere questa *fem* applicando agli elettrodi una tensione minima, detta *tensione di decomposizione*, caratteristica per ogni sostanza, ed eseguire l'elettrolisi mantenendo l'elettrolito sotto agitazione, per diminuire le variazioni della concentrazione ionica nelle zone anodica e catodica.

## 25.26. Elettrolisi 2

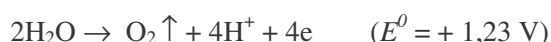
**D.** La conoscenza dei potenziali redox permette di comprendere ciò che avviene nella elettrolisi delle soluzioni acquose. Le reazioni sono più complesse di quelle che avvengono durante l'elettrolisi di un sale fuso, per la presenza dell'acqua e la possibilità, per gli ioni, di reagire in modo diverso secondo le condizioni in cui si opera. Da una soluzione contenente più cationi o molecole, sul *catodo* tendono a scaricarsi le specie chimiche aventi potenziale redox *più alto*; all'*anodo*, viceversa, tendono a scaricarsi le specie chimiche aventi potenziale redox *più basso*.

Nella elettrolisi di una soluzione contenente  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Bi}^{3+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  stabilisca la sequenza con cui i quattro cationi si scaricano al catodo.

**R.** Ag, Bi, Pb, Fe.

**D.** \* *Ossiacidi e loro sali alcalini.* Nella elettrolisi delle soluzioni acquose diluite degli ossiacidi e dei loro sali alcalini, al catodo si sviluppa *idrogeno* e all'anodo *ossigeno*; in definitiva, avviene la decomposizione dell'acqua:  $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{O}_2$ .

*Esempi.* a) Il rame non è un metallo alcalino ma questo esempio serve come approccio alle più complesse reazioni elettrolitiche che incontreremo più avanti. Una soluzione di rame nitrato contiene  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{H}_2\text{O}$ . Quando è sottoposta ad elettrolisi, poichè al polo positivo avvengono reazioni di riduzione, lo ione  $\text{Cu}^{2+}$  si riduce a rame, che si deposita sull'elettrodo ( $\text{Cu}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Cu}$ ). Al polo positivo avvengono reazioni di ossidazione ma lo ione nitrato, dove l'azoto è nel suo stato di ossidazione *più alto* (n.o. = + 5) *non può* essere ossidato. In sua vece *si ossida l'acqua* e si sviluppa ossigeno



b) Una soluzione diluita di acido solforico contiene  $\text{H}^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{H}_2\text{O}$ . Quando è sottoposta a elettrolisi, al catodo lo ione  $\text{H}^+$  agisce da ossidante e si sviluppa idrogeno:  $2\text{H}^+ + 2e \rightarrow \text{H}_2$ . All'anodo possono agire da riducenti lo ione solfato ( $2\text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2e$ ;  $E^0 = + 2,01 \text{ V}$ ) e l'acqua ( $E^0 = + 1,23 \text{ V}$ ). In soluzione diluita, il potenziale più basso è quello della coppia  $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$  per cui all'anodo reagisce l'acqua e si sviluppa ossigeno.

c) Una soluzione diluita di sodio solfato, neutra, contiene  $\text{Na}^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{H}_2\text{O}$ . Quando è sottoposta ad elettrolisi, al catodo lo ione  $\text{Na}^+$  potrebbe agire da ossidante ( $\text{Na}^+ + e \rightarrow \text{Na}$ ). Il potenziale normale della coppia  $\text{Na}^+/\text{Na}$  (- 2,71 V) è però molto inferiore a quello della coppia  $2\text{H}^+/\text{H}_2$  che è, in soluzione neutra,  $E = 0,059 \text{ pH} = - 0,059 \times 7 = - 0,41 \text{ V}$ . Al catodo, quindi, non può scaricarsi il sodio ma si scarica lo ione  $\text{H}^+$  e si sviluppa idrogeno. All'anodo, come per l'acido solforico dell' esempio precedente, si sviluppa ossigeno.

Risponda al QSM: Durante l'elettrolisi di una soluzione acquosa di potassio nitrato, all'anodo: a) Lo ione  $\text{NO}_3^-$  si riduce a ione  $\text{NO}_2^-$ . b) Lo ione  $\text{NO}_3^-$  si riduce a ossido di azoto NO. c) Lo ione  $\text{NO}_3^-$  si riduce ad azoto. d) Si sviluppa ossigeno.

**R.** La risposta è d) perché all'anodo avvengono soltanto reazioni di ossidazione.

**D.** \* *Idrossidi alcalini.* Nella elettrolisi delle soluzioni diluite degli idrossidi alcalini al catodo si sviluppa *idrogeno* e all'anodo *ossigeno*. Anche in questo caso avviene praticamente l'elettrolisi dell'acqua.

*Esempio.* Una soluzione acquosa diluita di potassio idrossido contiene  $\text{K}^+$ ,  $\text{OH}^-$  e  $\text{H}_2\text{O}$ . Quando è sottoposta ad elettrolisi, al catodo lo ione potassio potrebbe agire da ossidante ( $\text{K}^+ + e \rightarrow \text{K}$ ) ma il potenziale normale della coppia  $\text{K}^+/\text{K}$  (- 2,92 V) è però molto basso. Come per il sodio solfato dell' esempio precedente, al catodo si sviluppa idrogeno. All'anodo si scarica lo ione idrossido e si sviluppa ossigeno:  $4\text{OH}^- \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 4e$ .

\* *Sali di cationi non alcalini.* I risultati dell'elettrolisi di una soluzione di un sale di un catione non alcalino dipendono dal pH.

Stabilisca quali dei due ioni,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{H}^+$ , si scaricano al catodo nella elettrolisi di una soluzione acquosa 1 M di nichelio solfato: a) A pH 0. b) A pH 7.

**R.** a) A pH 0 (quindi quando  $[\text{H}^+] = 1$  per la coppia  $2\text{H}^+/\text{H}_2$ ,  $E^0 = 0$ , superiore a quello della coppia  $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}$  (- 0,23 V). Sul catodo si sviluppa idrogeno. b) A pH 7, per la coppia  $2\text{H}^+/\text{H}_2$ ,  $E = - 0,059 \times 7 = - 0,41$  V, inferiore a quello della coppia  $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}$ . Sul catodo si deposita nichelio.

\* *Sodio cloruro.* L'elettrolisi del sodio cloruro ha una grande importanza industriale.

*Esempi.* a) Per elettrolisi del sodio cloruro *fuso* si prepara il sodio, non ottenibile per via chimica per il suo potenziale redox molto basso ( $\rightarrow 2,71$  V).

b). Per elettrolisi di una *soluzione acquosa* di sodio cloruro al catodo si sviluppa idrogeno ( $2\text{H}^+ + 2e \rightarrow \text{H}_2$ ) e all'anodo cloro ( $\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2e$ ). La zona intorno al catodo, impoverendosi di  $\text{H}^+$ , si arricchisce di  $\text{OH}^-$  che tendono a migrare verso la zona anodica dove, incontrando il cloro, reagiscono con formazione di sodio cloruro e sodio ipoclorito, il comune candeggiante ( $\text{Cl}_2 + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{ClO}^- + \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$ ).

c) Per elettrolisi di una *soluzione acquosa* di sodio cloruro in apparecchiature in cui il catodo è uno strato di mercurio scorrente sul fondo della cella elettrolitica, è possibile la scarica dello ione sodio, per formazione di un amalgama. La lega Na-Hg viene successivamente trattata con acqua: il mercurio torna il ciclo mentre si forma una soluzione di sodio idrossido ( $\text{Na} + 2\text{HOH} \rightarrow 2\text{NaOH} + \text{H}_2$ ). Sull'anodo si sviluppa cloro. E' questo il metodo di produzione industriale dell'idrossido di sodio; idrogeno e cloro sono sottoprodotti.

## 27.27. Galvanotecnica

**D.** Con l'elettrolisi si possono rivestire oggetti metallici (e anche plastomeri resi conduttori con vari sistemi) con strati protettivi di altri metalli. A tale scopo si allestisce un elettrolito contenente un sale del metallo di copertura e prodotti ausiliari; il catodo è costituito dall'oggetto da trattare e l'anodo può essere un conduttore inerte (grafite) oppure lo stesso metallo di copertura.

*Esempio.* Un oggetto metallico, immerso in un «bagno» contenente nichelio cloruro e prodotti ausiliari può essere sottoposto a nichelatura galvanica collegandolo con il polo negativo di un generatore di corrente; l'anodo può essere inerte o costituito da una lastra di nichelio. Al catodo lo ione nichelio si riduce ( $\text{Ni}^{2+} + e \rightarrow \text{Ni}$ ) e l'oggetto si ricopre di nichelio. Quando l'anodo è inerte su di esso si sviluppa cloro. Se l'anodo è di nichelio, su di esso possono avvenire due reazioni:  $2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2e$  (per la coppia  $\text{Cl}_2/\text{Cl}^-$ ,  $E^0 = +1,36$ ) e  $\text{Ni} \rightarrow \text{Ni}^{2+} + 2e$  (per la coppia  $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}$ ,  $E^0 = -0,23$ ). Poichè il potenziale redox della seconda è inferiore a quella della prima, anzichè svilupparsi cloro la lastra di nichelio viene lentamente dissolta e mantiene praticamente costante la concentrazione di  $\text{Ni}^{2+}$  nella soluzione.

## 27.28. Accumulatori

**D.** Gli *accumulatori* sono elementi galvanici reversibili. Gli *accumulatori al piombo* (le comuni «batterie» degli autoveicoli) sono costituiti da due lastre di piombo, di cui una ricoperta con diossido di piombo, immerse in una soluzione di acido solforico al 30 %. Negli *accumulatori al cadmio-nichelio*, dalla vita più lunga ma più costosi, l'elettrodo negativo è il cadmio, quello positivo idrossido di nichelio e l'elettrolito è la soluzione di un idrossido alcalino.

*Esempio.* Negli accumulatori al piombo, durante l'uso la batteria si scarica perchè al polo negativo il piombo si ossida ( $\text{Pb} \rightarrow \text{Pb}^{2+} + 2e$ ;  $E^0 = -0,13$  V) e la piastra si ricopre di piombo solfato, bianco, per la reazione  $\text{Pb}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{PbSO}_4$ . Al polo positivo avviene la riduzione del diossido di piombo ( $\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e \rightarrow \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $E^0 = +1,46$  V) e si forma ancora piombo solfato. La densità della soluzione, inizialmente circa 1,27 g/ml, si abbassa e l'accumulatore è scarico quando diventa circa 1,15 g/ml. Durante la ricarica avvengono le reazioni inverse. Sull'elettrodo di piombo avviene la riduzione del piombo:  $\text{PbSO}_4 + 2e \rightarrow \text{Pb} + \text{SO}_4^{2-}$  ( $E^0 = -0,36$  V) e sull'altro l'ossidazione del piombo a diossido:  $\text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} + 2e$  ( $E^0 = +1,69$  V).

## 27.29. Magnetici

**D.** Tutte le sostanze posseggono proprietà magnetiche ma soltanto per alcune, dette *ferromagnetiche*, gli effetti sono evidenti senza disporre di particolari strumenti di indagine. I fenomeni di attrazione e repulsione

magnetica sono analoghi a quelli tra cariche elettriche: i poli omonimi di un magnete si attraggono e poli eteronimi si respingono.

Una carica elettrica immobile genera intorno a sè un campo elettrico; una carica elettrica in movimento genera anche un campo magnetico. Il modulo della grandezza vettoriale campo magnetico si chiama *induzione magnetica* ( $B$ ) ed è la forza  $F$  che si manifesta su una carica  $Q$  che si muove nel campo magnetico alla velocità  $v$  in direzione perpendicolare a quella del campo magnetico stesso



$$B = \frac{F}{Q \times v}$$

L'unità SI è il newton al coulomb per metro al secondo o *tesla* (T).

Per un solenoide costituito da  $n$  spire sottili, di lunghezza  $l$ , percorso da una corrente elettrica di intensità  $I$

$$B = \mu_r \mu_0 \frac{I n}{l}$$

dove  $\mu_0$  è una costante fisica fondamentale chiamata *permeabilità magnetica del vuoto* ( $\mu_0 = 4 \pi \cdot 10^{-7} \text{ N/A}^2$ );  $\mu_r$  è la *permeabilità relativa* al materiale che si trova nell'interno del solenoide.

*Esempi.* a) L'induzione magnetica di un solenoide lungo 20 cm avvolto in 1000 spire e attraversato dalla corrente di 2 A è

$$B = 4 \pi \cdot 10^{-7} \text{ N/A}^2 \frac{2 \text{ A} \times 1000}{0,2 \text{ m}} = 1,26 \cdot 10^{-2} \text{ T}$$

Se nel solenoide viene introdotta una sbarretta di ferro avente  $\mu_r = 2000$  l'nduzione magnetica diventa  $1,26 \cdot 10^{-2} \times 2000 = 25 \text{ T}$ .

- b) Il valore massimo, ritenuto al momento compatibile con la salute di una persona che si trova in un campo magnetico, è di  $0,5 \mu\text{T}$ .
- c) L' inquinamento elettromagnetico (chiamato elettrosmog anche se non ha nulla a che vedere con il fumo e la nebbia) non è prodotto soltanto dagli elettrodotti e dai ripetitori, ma anche da oggetti di uso quotidiano come televisori, telefoni, rasoi elettrici, elettrodomestici vari.

### 27.30. Spettrometro di massa

**D.** Lo *spettrometro di massa* è uno strumento nel quale si possono separare, sotto vuoto spinto, per azione di un campo magnetico, ioni ad alta velocità. Quando una particella di massa  $m$ , di carica elettrica  $q$ , si muove alla velocità  $v$  in direzione normale ad un campo magnetico  $B$ , subisce una

deviazione, misurabile con adatti rivelatori. Il raggio  $r$  della curva descritta dalla particella è proporzionale alla massa secondo l'equazione

$$r = m \frac{v}{B q}$$

**R.** Come si giunge a questa equazione?

**D.** La forza  $F$  agente su una particella di massa  $m$  e carica elettrica  $q$ , alla velocità iniziale  $v$ , è direttamente proporzionale all'intensità del campo magnetico ( $F = B q v$ ) e impartisce alla particella l'accelerazione centripeta  $a = m v^2 / r$ . Ora, poichè  $F = m a$ , ne deriva che  $B q v = m v^2 / r$ , da cui  $r = m v / B q$ .

*Esempio.* Lo spettrometro di massa si usa per l'analisi di sostanze complesse, per individuare gli isotopi di un elemento e determinare la loro abbondanza. Nello strumento, poichè il campo magnetico e la velocità delle particelle ionizzate, aventi la stessa carica elettrica, vengono mantenuti costanti, quanto maggiore è  $m$  tanto più è  $r$ : gli isotopi più pesanti subiscono una deviazione maggiore di quella subita dagli isotopi più leggeri.

**Commento:** *rica elettrica*

### 27.31. Sostanze ferromagnetiche

**D.** Gli elettroni degli atomi di qualsiasi sostanza ruotano intorno al nucleo e intorno al proprio asse producendo campi magnetici orientati in direzioni diverse e i reciproci effetti si annullano a vicenda. In alcune sostanze, dette *ferromagnetiche* (Fe, Co, Ni, Gd, Dy e loro leghe) viceversa, gli atomi tendono ad unirsi in aggregati di circa un milione (*domini di Weiss*). I domini sono piccoli magneti ammassati in modo caotico e quindi i loro effetti si annullano vicendevolmente. Quando però una sbarretta di materiale ferromagnetico viene introdotta in un solenoide percorso da corrente elettrica, ogni singolo dominio si orienta secondo le linee di forza del campo elettrico e tutta la sbarretta diventa un unico dominio magnetizzato, con un polo nord e un polo sud, acquistando una induzione magnetica detta «di saturazione». Aprendo il circuito, i domini «rompono le righe». Si comportano in tal modo le sostanze ferromagnetiche aventi elevata permeabilità magnetica relativa, chiamate

sostanze *ferromagnetiche dolci*. In altre sostanze, dette *ferromagnetiche dure*, i domini di Weiss conservano l'orientamento per un tempo considerevole anche fuori dal campo magnetico del solenoide. Con la corrente elettrica si possono perciò produrre magneti permanenti caratterizzati da una certa *induzione magnetica residua*.

Tab. 27/6. Permeabilità magnetica relativa massima e induzione magnetica (T) di alcune sostanze ferromagnetiche dolci.

	$\mu_r$	$B$	
ferro dolce	$5 \cdot 10^3$	2,2	
stalloy	$5 \cdot 10^3$	2,0	lega 94 Fe 4 Si
ipernichelio	$6 \cdot 10^4$	1,6	lega 50 Fe 50 Ni
permalloy 78	$10^5$	1,1	lega 19 Fe 78 Ni 3 Mn
supermalloy	$8 \cdot 10^5$	0,8	lega 13 Fe 79 Ni 5 Mo 3 Mn

Tab. 24/7 Induzione magnetica residua (T) di alcune sostanze ferromagnetiche dure.

	$B$	
bario ferrito	0,35	BaFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub>
acciaio al carbonio	0,9	lega 98 Fe 1 C 1 Mn
acciaio al cromo	1,0	lega 95 Fe 4 Cr 1 C
alnico V	1,2	lega 61 Fe 24 Co 14 Ni 8 Al 3 Cu

### 27.32. Sostanze diamagnetiche e paramagnetiche

Molte sostanze sono debolmente respinte da un magnete e sono dette *diamagnetiche*. La loro permeabilità relativa, che dipende soltanto dalla temperatura, è poco inferiore all'unità.

*Esempi.* Sono sostanze diamagnetiche l'idrogeno, l'acqua, il vetro e alcuni metalli come argento, bismuto e rame. Per l'acqua, a 25 °C,  $\mu_r = 0,999\ 910$ .

Alcune sostanze, dette *paramagnetiche*, sono invece leggermente attratte da un magnete; la loro permeabilità magnetica relativa, che dipende soltanto dalla temperatura, è poco superiore all'unità.

*Esempi.* Sono sostanze *paramagnetiche* l'ossigeno liquido, il boro e alcuni metalli quali alluminio, sodio, platino e palladio. L'ossigeno è paramagnetico per la presenza di due elettroni spaiati sull'orbitale di valenza; a 0 °C,  $\mu_r = 1,000\ 018$ .

Il *punto di Curie* è la temperatura sopra la quale una sostanza ferromagnetica diventa paramagnetica.

*Esempi.* Punti di Curie di alcuni metalli ferromagnetici: ferro, 767 °C; cobalto, 1127 °C; nichelio, 357 °C; gadolinio, 16.