

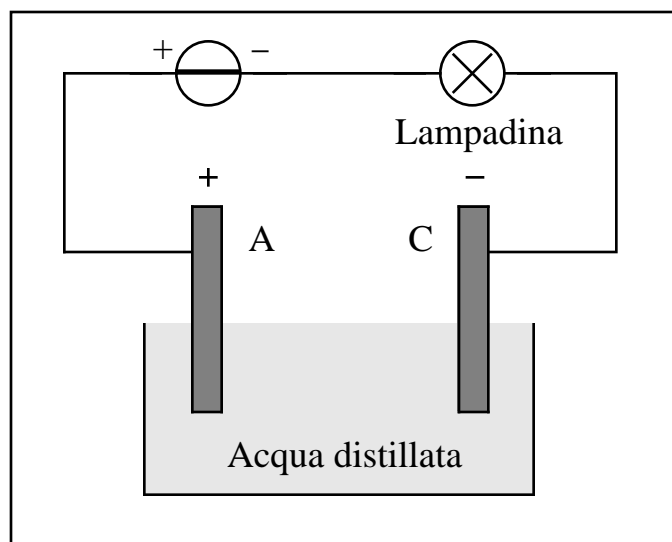
## Capitolo 6

### Pile ed accumulatori

In questo capitolo, dopo aver richiamato i concetti più importanti relativi alla dissociazione elettrolitica, si esaminerà il comportamento di pile ed accumulatori. Un cenno verrà anche fatto alle pile a combustione ed alle celle fotovoltaiche.

Cominciamo a fare un esperimento con il liquido più facile da trovare: l'acqua. L'acqua che ci occorre deve essere veramente ... acqua: cioè deve essere acqua distillata, priva di tutte quelle sostanze che invece sono comunemente presenti sotto forma di ioni e che, di norma, costituiscono l'etichetta delle bottiglie di acqua minerale!

Versiamo, allora, una certa quantità di acqua distillata in un bicchiere ed immergiamoci due piastre metalliche, come mostrato in Figura 6.1. Il bicchiere d'acqua con le piastre immerse costituisce quella che viene detta una **cella elettrolitica**. Colleghiamo, poi, le piastre ai poli di una comune pila elettrica e, nel circuito, inseriamo anche una piccola lampadina che, accendendosi, può rivelare l'eventuale passaggio di corrente elettrica.



**Figura 6.1:** esperimento con una cella elettrolitica.

Una volta collegata la batteria, la zona compresa tra le due piastre è sede di un campo elettrico, proprio come tra le armature di un condensatore. La piastra A, collegata al polo positivo della batteria, viene detta elettrodo positivo o **anodo**; quella C, collegata al polo negativo, viene chiamata elettrodo negativo o **catodo**.

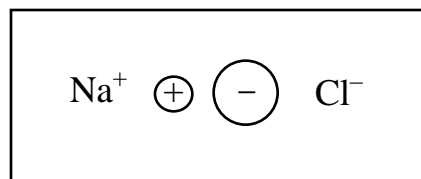
Ebbene, la lampadina non si accende: ciò vuol dire che l'acqua distillata non conduce l'elettricità o, se la conduce, lo fa molto poco.

Sciogliamo, ora, nell'acqua distillata un po' di sale da cucina: adesso la lampadina si accende, rivelando la presenza di una corrente elettrica e cioè il passaggio di cariche elettriche tra gli elettrodi. Evidentemente, aver sciolto il sale nell'acqua, ha determinato la formazione di cariche che vengono poi sospinte dal campo elettrico presente tra le piastre.

Ma come si formano queste cariche?

Per comprendere questo punto sino in fondo, dobbiamo fare delle considerazioni di ordine microscopico. Ricordiamoci che la molecola di acqua  $H_2O$  è elettricamente neutra, ma gli elettroni sono addensati dalla parte dell'ossigeno, lasciando scoperta un po' di carica positiva dall'altra parte, lungo l'asse di simmetria della molecola. Una molecola d'acqua è, dunque, equivalente ad un minuscolo dipolo elettrico.

Consideriamo ora una molecola di sale da cucina: si tratta di cloruro di sodio ( $NaCl$ ). Anche la molecola del sale è un piccolo dipolo: la carica negativa complessiva degli elettroni è addensata dalla parte del cloro e lascia scoperta una carica positiva dalla parte del sodio (Figura 6.2).



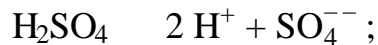
**Figura 6.2:** comportamento dipolare di una molecola di cloruro di sodio.

In accordo con la legge di Coulomb che fornisce la forza tra due sistemi di corpi carichi, i dipoli che rappresentano le molecole dell'acqua tendono a disporsi con il polo negativo verso il sodio e con quello positivo verso il cloro. Un atomo di sodio che si trova sulla superficie del granello viene attratto verso l'esterno dall'acqua che lo circonda; stessa sorte, seppur legata a forze di polarità opposta, subisce un atomo superficiale di cloro. In definitiva, il legame che tiene unite le molecole di cloruro di sodio risulta notevolmente indebolito e così l'agitazione termica delle molecole può fare in modo che sodio e cloro si distaccino.

Il cloro tende a trattenere la carica negativa che gli è addensata quando è legato al sodio, con il risultato che, a distacco avvenuto, il cloro si ritrova con un elettrone in più ed il sodio con un elettrone in meno. Diciamo che, nel nostro caso, si rendono disponibili ioni cloro  $Cl^-$ , con una carica negativa pari a quella di un elettrone, e ioni sodio  $Na^+$  con carica positiva, uguale ed opposta a quella di un elettrone. A

poco a poco, questi due tipi di ioni si disperdono nell'acqua: è questo lo scioglimento che ci appare quando versiamo il sale da cucina nell'acqua. In gergo tecnico, diciamo che è avvenuta una **dissociazione** delle molecole NaCl in ioni  $\text{Na}^+$  e  $\text{Cl}^-$ .

Questo fenomeno di dissociazione in ioni prende il nome di **dissociazione elettrolitica** e le sostanze per le quali esso avviene si chiamano **elettroliti**. Oltre ai sali, anche gli acidi e le basi sono elettroliti. Ad esempio l'acido solforico  $\text{H}_2\text{SO}_4$  si dissocia secondo la formula



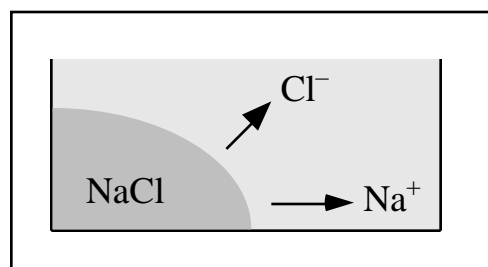
l'idrossido di potassio, che è una base, si dissocia secondo la reazione



Fate attenzione che se sciogliamo una certa quantità di zucchero in acqua non si ottiene una dissociazione elettrolitica dato che lo zucchero non si dissocia in ioni.

Naturalmente è possibile che, vagando nell'acqua, due ioni di segno opposto si incontrino formando nuovamente una molecola neutra. Se sciogliamo una piccola quantità di sale in una grande quantità di acqua, la probabilità che questa ricombinazione avvenga è molto piccola. Se immergiamo un granello di sale da cucina in un bicchiere d'acqua, osserviamo che, a poco a poco, il sale scompare dato che una quantità così piccola si dissocia completamente.

Se, però, nello stesso bicchiere d'acqua versiamo alcuni cucchiaini di sale da cucina, anche mescolando e rimescolando, non riusciremo a sciogliere tutto il sale. In questo caso; infatti, entra rapidamente in soluzione un grandissimo numero di ioni ed il processo di ricombinazione avviene con frequenza crescente, fino a che, in media, per ogni nuova molecola che si dissocia, ce n'è un'altra che si ricombina (Figura 6.3).



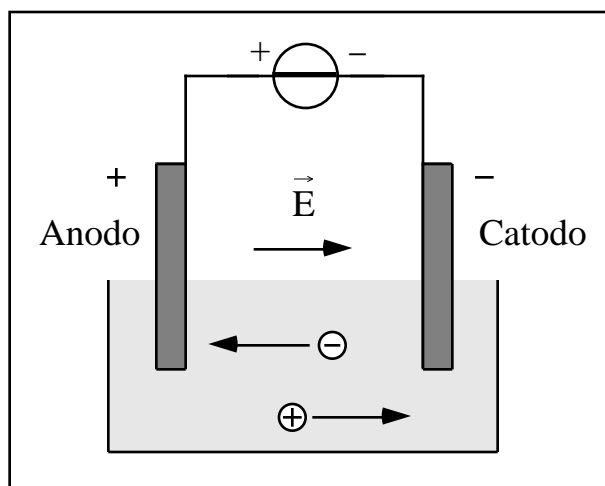
**Figura 6.3:** sale in soluzione satura.

Dunque, oltre una certa concentrazione, non è possibile ottenere il completo scioglimento del sale in acqua. Quando una soluzione raggiunge questa concentrazione critica, si dice che siamo in presenza di una **soluzione satura**.

## 6.1 Conduzione ionica

Chiarito il fenomeno della dissociazione elettrolitica, è ora facile comprendere perché la soluzione di sale disciolto nell'acqua sia un buon conduttore di elettricità, cioè perché si ha il fenomeno che è naturale chiamare **conduzione ionica**.

Se nel bicchiere è presente una soluzione ionica, abbiamo a disposizione molti ioni positivi e altrettanti ioni negativi, liberi di vagare nell'acqua. La presenza di un campo elettrico, come quello presente tra gli elettrodi, tende a muovere gli ioni positivi da punti a potenziale più alto verso punti a potenziale più basso. Allo stesso modo, il campo elettrico fa migrare gli ioni negativi in verso opposto. In questa maniera, al 'moto disordinato' delle cariche elettriche dovuto all'agitazione termica, si sovrappone un 'moto ordinato', dovuto al campo elettrico presente, e si stabilisce una corrente che possiamo rilevare macroscopicamente (Figura 6.4), ad esempio con una lampada oppure con un amperometro.



**Figura 6.4:** azione di un campo elettrico in una soluzione ionica.

Osserviamo infine che anche nell'acqua distillata, cioè priva di qualsiasi altra sostanza, può passare una corrente elettrica, seppure di intensità molto piccola. Ciò è possibile per la presenza di piccole quantità di ioni negativi e positivi che si formano nella reazione:



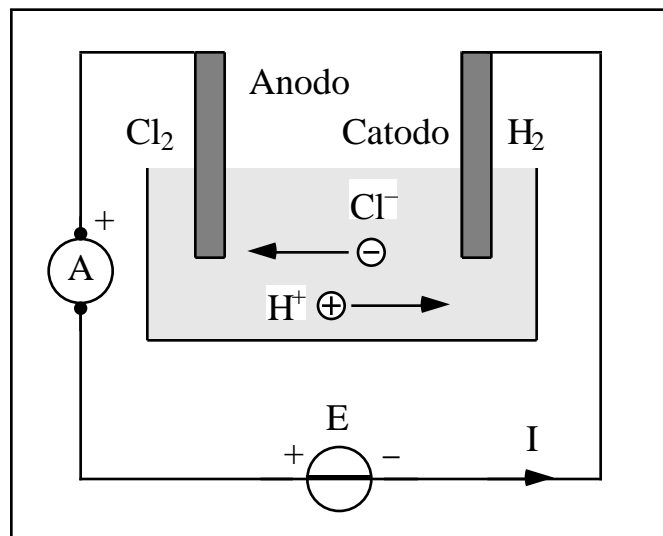
## 6.2 Elettrolisi

Il passaggio di una corrente elettrica in una soluzione ionica è accompagnato da una serie di fenomeni che è interessante studiare. Il complesso di questi fenomeni viene chiamato genericamente **elettrolisi**.

Spieghiamoci con un esempio. Consideriamo una soluzione acquosa di acido cloridrico (HCl). Questo acido si dissocia secondo la reazione



Immergiamo, ora, i due elettrodi e colleghiamoli ad un generatore che consenta di variare a piacimento la differenza di potenziale  $E$  ad essi applicata (Figura 6.5). Inoltre, inseriamo nel circuito un amperometro allo scopo di misurare i valori di corrente  $I$ .



**Figura 6.5:** elettrolisi dell'acido cloridrico.

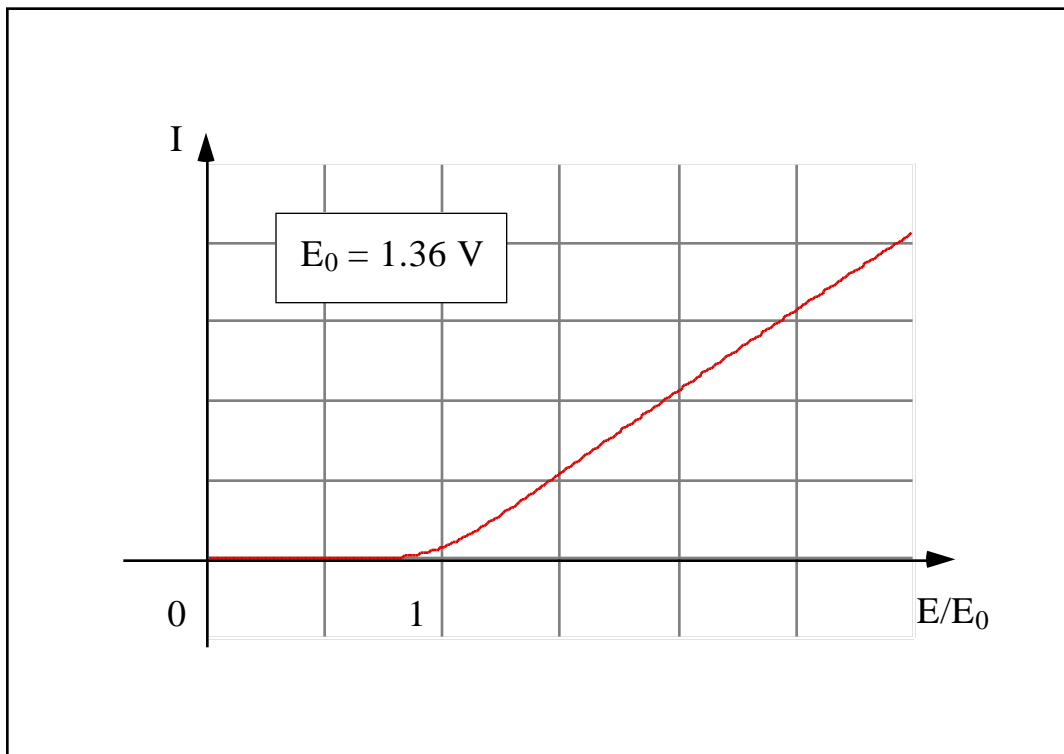
Sperimentalmente, partendo da tensione nulla, possiamo notare che la legge di Ohm non sembra rispettata, tanto è vero che la corrente si mantiene a valori praticamente nulli fino a che non si applica una differenza di potenziale  $E_0 = 1.36 \text{ V}$ . Soltanto per tensioni superiori a  $E_0$  si osserva una corrente di valore via via crescente e pressoché proporzionale alla differenza  $E - E_0$ , come mostrato in Figura 6.6. Più avanti capiremo l'origine di questa apparente violazione della legge di Ohm. Tuttavia, quando la tensione supera il valore di soglia  $E_0$ , si può notare un'altra interessante circostanza: in prossimità degli elettrodi si vedono gorgogliare bollicine di gas.

Cosa sta succedendo nella cella elettrolitica?

Ciascuno ione positivo, una volta raggiunto il catodo, 'acquista' da esso un elettrone, neutralizzandosi e liberando idrogeno. Ciascun atomo di idrogeno, poi, si è associato per formare una molecola biatomica  $H_2$ .

All'anodo, lo ione cloro ha, invece, ceduto un elettrone, trasformandosi in un atomo di cloro neutro  $Cl_2$ .

Tutto è dovuto alla presenza del generatore che ha provveduto proprio a rifornire elettroni al catodo, risucchiandoli all'anodo.



**Figura 6.6:** corrente in funzione della tensione applicata agli elettrodi.

Per ogni elettrone che passa abbiamo dunque la formazione di un atomo di idrogeno ed uno di cloro: non meraviglia, dunque, che il numero di moli di  $H_2$  e di  $Cl_2$  che gorgoglia ai due elettrodi sia lo stesso.

Se la tensione non supera il valore di soglia  $E_0$ , le bollicine non si formano, non essendoci apprezzabile passaggio di corrente.

La dissociazione dell'acido cloridrico non è il solo processo elettrolitico realizzabile. Ne esistono molti altri, alcuni che hanno notevoli applicazioni industriali come quelli relativi all'elettrolisi del solfato di rame ( $CuSO_4$ ), nei quali, in vicinanza dell'anodo, si formano molecole di acido solforico ( $H_2SO_4$ ), che restano nell'acqua, e si sviluppa ossigeno, mentre al catodo si deposita il rame, formando un sottile strato che, in opportune condizioni, può essere molto compatto. Passiamo in rapida rassegna i principali processi industriali in cui l'elettrolisi trova applicazioni.

In generale, per ricoprire un corpo di un sottile strato metallico (**galvanostegia**, comunemente detta galvanoplastica), realizzando la cosiddetta elettrodeposizione per produrre dorature, argentature, cromature, nichelature, ramature e così via, lo si pone in una cella elettrolitica contenente una soluzione di un opportuno sale del metallo voluto. L'oggetto da ricoprire è usato come elettrodo negativo (catodo), mentre l'anodo deve essere dello stesso metallo di cui si vuole ricoprire l'oggetto. In questo modo, gli ioni negativi, quando cedono la loro carica all'anodo, reagiscono con questo, facendo così passare in soluzione nuovo metallo.

La **galvanoplastica** è un processo di fabbricazione degli oggetti metallici di forme non ottenibili con altre tecniche. Esso sfrutta la deposizione elettrolitica di un metallo su un catodo di materiale morbido che funziona da stampo essendo stato modellato della forma voluta.

Anche la **raffinazione dei metalli** è una delle più importanti applicazioni industriali della elettrolisi. Il processo si svolge in una cella elettrolitica, nella quale l'elettrolita è un sale del metallo e l'elettrodo positivo è il metallo impuro. Durante l'elettrolisi, sull'elettrodo negativo si deposita soltanto il metallo puro: le impurità o vanno in soluzione, ma non si depositano sul catodo, o non si sciolgono e cadono sul fondo. Con un processo di questo tipo, per esempio, si riesce a far depositare al catodo rame puro al 99.99%.

Numerosi metalli si ottengono mediante riduzione elettrolitica di minerali che li contengono a partire dallo stato fuso. Il **processo di estrazione di metalli** interessa l'alluminio, il magnesio, il titanio, lo zinco, oltre ai metalli alcalini.

Manufatti in alluminio possono essere impiegati come anodo in un processo elettrolitico in cui si ricoprono con uno strato di ossido al fine di migliorarne la resistenza alla corrosione, realizzando la cosiddetta **anodizzazione**. I manufatti possono essere anche abbelliti colorando l'ossido con opportuni pigmenti.

Comunque, quale che sia il processo che ha luogo, nell'elettrolisi vi è sempre uno spostamento di materia dalla soluzione verso gli elettrodi.

### 6.3 Leggi di Faraday

In una soluzione elettrolitica troviamo, dunque, mescolati fra loro e con il solvente, in continuo e disordinato moto, ioni positivi e negativi. Il passaggio della corrente elettrica ha come risultato la separazione degli ioni positivi dai negativi dato che gli

ioni positivi (cationi) vengono attratti verso il polo negativo (catodo) e quelli negativi (anioni) verso il polo positivo (anodo) del circuito.

L'elettrolisi è definita proprio come l'insieme di questo trasporto degli ioni verso i poli opposti e delle relative reazioni chimiche che ne conseguono.

L'apparecchio in cui si compie l'elettrolisi si chiama cella elettrolitica (oppure voltmetro). Si tratta di un recipiente contenente la soluzione elettrolitica in cui sono immersi gli elettrodi, che sono collegati ai due poli di un generatore. L'elettrodo collegato con il polo positivo rappresenta l'anodo, quello collegato con il polo negativo è detto catodo. Spesso i due elettrodi sono sormontati da due campanelle di vetro, che servono a raccogliere gli eventuali gas che si sviluppano durante il passaggio della corrente. Gli ioni, infatti, giunti ai rispettivi elettrodi, scambiano elettroni con essi secondo ben precise reazioni chimiche. Uno ione positivo, ad esempio, giunto all'elettrodo negativo, acquista elettroni da questo elettrodo, subendo quella che i chimici definiscono **riduzione**; uno ione negativo, al contrario, giunto all'elettrodo positivo, cede elettroni, realizzando una **ossidazione**. Si ha, dunque, riduzione al catodo ed ossidazione all'anodo.

Le leggi che regolano i fenomeni di elettrolisi sono due e sono conosciute come leggi di Faraday.

• PRIMA LEGGE

La massa di sostanza che si sviluppa o si deposita ad ogni elettrodo durante un processo di elettrolisi è direttamente proporzionale alla quantità di elettricità che passa nella cella elettrolitica.

• SECONDA LEGGE

Una stessa quantità di elettricità, attraversando una serie di celle elettrolitiche contenenti diversi elettroliti, fa depositare o sviluppare ai vari elettrodi masse di sostanze direttamente proporzionali agli equivalenti chimici delle sostanze stesse.

Prima di definire l'equivalente chimico di una sostanza e per tradurre in una relazione quantitativa le due leggi ora enunciate, cioè per comprendere quali relazioni esistono tra le grandezze che intervengono nel fenomeno elettrolitico, cominciamo ad introdurre i simboli elencati nella tabella che segue.

M	Massa della sostanza, tipicamente espressa in grammi, che si deposita (se solida) oppure si sviluppa (se aeriforme) ad un elettrodo per il passaggio della corrente elettrica.
Q	Quantità di carica, espressa in coulomb, che passa nella cella elettrolitica nell'intervallo di tempo $t$ .



A	Peso atomico, definito come il numero di protoni e neutroni presenti nel nucleo della sostanza che si deposita o si sviluppa.
z	Valenza dell'elemento, intesa come numero di elettroni che l'atomo condivide quando forma un legame.
$M_A$	Massa, tipicamente espressa in grammi, di ciascun atomo della sostanza.
e	Carica elettrica dell'elettrone, pari a $1.6 \cdot 10^{-19}$ C nel Sistema Internazionale.
N	Numero di Avogadro, rappresentante il numero di atomi contenuto in una mole di qualsiasi sostanza, pari a $6.023 \cdot 10^{23}$ .
n	Numero di ioni che, nel tempo t, giungono ad uno qualsiasi dei due elettrodi.

L'**equivalente chimico** di una sostanza è definito dal rapporto

$$\frac{A}{z} \quad \text{equivalente chimico .}$$

La quantità di elettricità che, nel tempo t, passa attraverso la cella elettrolitica è evidentemente pari a

$$Q = z e n ,$$

da cui discende che

$$n = \frac{Q}{z e} .$$

Ora, essendo

$$M = n M_A = \frac{Q M_A}{z e} ,$$

ricordando che la massa  $M_A$  di un atomo di un elemento di peso atomico A è pari al rapporto di A con il numero di Avogadro N, cioè

$$M_A = \frac{A}{N} ,$$

si ha pure

$$M = \frac{Q A}{z e N} .$$

Sostituendo i valori numerici di 'N' e di 'e' nella relazione precedente, possiamo, in definitiva, scrivere la seguente formula che riassume le due leggi di Faraday:

$$M = \frac{Q A}{96500 z} .$$

**Esempio 1** - Quanti grammi di nichel ( $A = 58.71$ ,  $z = 2$ ) vengono depositati in  $t = 3$  h da una corrente di  $I = 25$  A?

Dato che

$$Q = I t = 25 \cdot 3 \cdot 3600 \text{ C} = 270000 \text{ C} ,$$

la legge di Faraday consente di scrivere

$$M = \frac{Q A}{96500 z} = \frac{270000 \cdot 58.71}{96500 \cdot 2} = 82.13 \text{ g} .$$

Si chiama **equivalente elettrochimico** di un elemento, di numero atomico  $A$  e valenza  $z$ , la massa di questo elemento, espressa in grammi, che viene liberata per elettrolisi dal passaggio di una quantità di elettricità pari a 1 coulomb, cioè

$$= \frac{A}{96500 z} .$$

La legge di Faraday, pertanto, può anche essere scritta nella forma equivalente

$$M = \frac{A}{96500 z} Q ,$$

dalla quale si deduce immediatamente che la massa  $M$  di un elemento, espressa in grammi, che, per elettrolisi, si è liberata ad un elettrodo quando è passata la quantità di elettricità  $Q$ , espressa in coulomb, è pari al prodotto dell'equivalente elettrochimico dell'elemento per  $Q$ . Da questa ultima forma è, poi, semplice ritrovare le due leggi di Faraday.

## 6.4 Definizione del coulomb

Il coulomb è l'unità di misura della carica elettrica. Con l'elettrolisi è facile vedere che si può ottenere una definizione diretta di questa unità. L'elettrolisi del nitrato di argento è convenzionalmente fissata come 'elettrolisi campione' per ottenere questa definizione. Il nitrato di argento ( $\text{AgNO}_3$ ) è un sale che, nell'acqua, si dissocia secondo la reazione:



In una cella elettrolitica, gli ioni argento migrano verso il catodo. Utilizziamo un catodo fatto proprio con una piccola lamina di argento; man mano che gli ioni arrivano, essi si neutralizzano e si depositano andando ad incrementare la massa del catodo. Dopo un certo tempo  $t$ , il catodo avrà così avuto un incremento di massa  $m$ . Poiché ciascuno ione argento possiede una carica pari a '+ e', l'aumento di massa del catodo è direttamente proporzionale alla carica  $q$  che è complessivamente transitata nella cella nell'intervallo di tempo  $t$ . A questo punto è ovvio come si possa definire un'unità di carica elettrica: è la quantità di carica necessaria a determinare un incremento di massa dell'argento, convenzionalmente fissato. L'unità di carica è così fissata: è la carica necessaria ad incrementare la massa del catodo di 1.118 mg di argento.

Ma perché proprio 1.118 mg?

Solo così l'unità di carica coincide con il coulomb definito attraverso misure di forze elettrostatiche. Dalle leggi di Faraday, tenendo presente che il peso atomico dell'argento vale  $A = 108.870$  e che dalla reazione di dissociazione del nitrato di argento si deduce che  $z = 1$ , risulta:

$$M = \frac{Q A}{96500 z} = \frac{1 \cdot 108.870}{96500 \cdot 1} = 1.118 \text{ mg}.$$

Tuttavia è molto più semplice pesare un catodo prima e dopo un processo elettrolitico che eseguire misure di forze elettrostatiche!

Comprendiamo, dunque, come per mezzo di processi elettrolitici sia molto semplice definire anche l'ampere, l'unità di misura della corrente. Conoscendo, infatti, il valore della carica  $q$  dalla pesata del catodo, la corrente si ottiene dividendo  $q$  per la durata  $t$  dell'esperimento:

$$i = \frac{q}{t}.$$

In tal modo, una corrente ha intensità di 1 A se, in una cella a nitrato di argento, deposita al catodo 1.118 mg di argento al secondo.

## 6.5 Generatori Elettrochimici

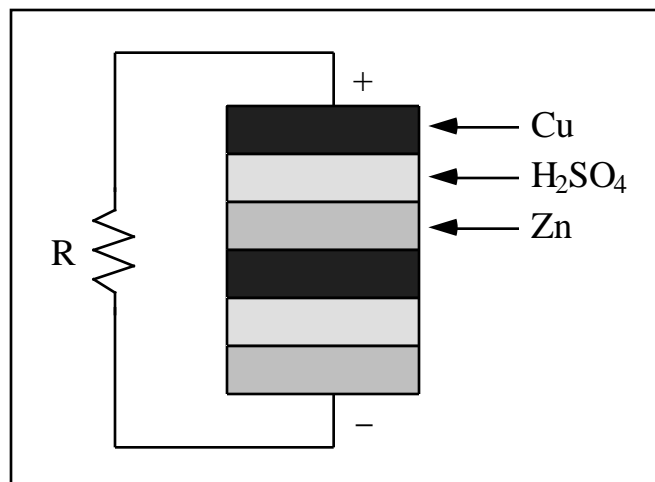
I generatori elettrici sono dispositivi che convertono in energia elettrica altre forme di energia, quale l'energia che proviene da opportune reazioni chimiche o nucleari, oppure l'energia meccanica. I generatori elettrochimici, detti anche pile elettriche o celle galvaniche o pile voltaiche, trasformano l'energia chimica di una reazione di ossidoriduzione in energia elettrica, e possono essere classificati in due grandi categorie:

- le pile voltaiche irreversibili o primarie;
- le pile voltaiche reversibili o secondarie.

Le prime si basano su una reazione chimica che non può essere invertita, e non possono, quindi, essere ricaricate. Le seconde si basano, invece, su una reazione chimica che può essere invertita, potendo, in tal modo, essere ricaricate, e vengono comunemente detti accumulatori.

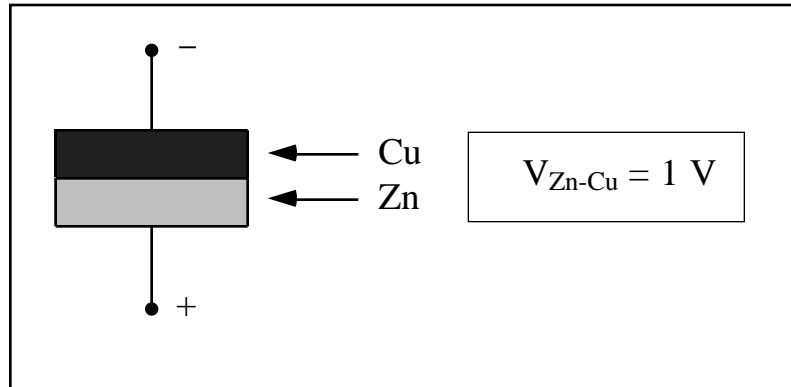
### • Effetto Volta

Tutte le pile derivano dalla quella di Volta che è costituita, in buona sostanza, da due elettrodi, uno di rame (Cu) ed uno di zinco (Zn) immersi in una soluzione acquosa di acido solforico. Il primo esemplare costruito da Volta (Figura 6.7) era, in realtà, costituito da una piccola colonna (pila) di coppie di dischi di rame e zinco, separate da dischi di feltro imbevuti in soluzione acida. La prima pila era, dunque, una batteria di pile.



**Figura 6.7:** rappresentazione schematica di una pila di Volta

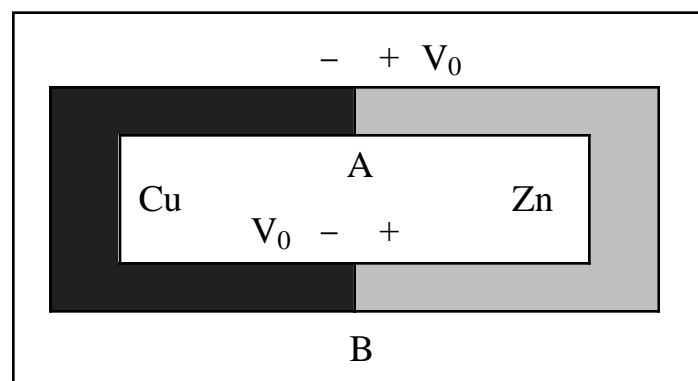
Oggi, viene comunemente indicato con il nome di pila un unico elemento costituito da due elettrodi (rame e zinco nella pila di Volta) immersi in una soluzione acida. Tentiamo di comprendere come Volta sia arrivato a progettare e realizzare la prima pila. All'inizio del 1800 A. Volta scoprì un importante fenomeno (**effetto Volta**) che si può descrivere così: tra due metalli diversi posti a contatto si stabilisce una differenza di potenziale (Figura 6.8).



**Figura 6.8:** effetto Volta.

Questa tensione di contatto è diversa per differenti coppie di metalli, ma è sempre dell'ordine di grandezza di  $(1 \div 2)$  V. Per due dati metalli, essa dipende soltanto dalle loro condizioni fisiche, quali la temperatura e lo stato di ossidazione delle superfici, ma non dalla forma e dimensioni dei due pezzi di metallo, né dall'area lungo cui si toccano. Per mettere in evidenza questo fenomeno, Volta disponeva solo di strumenti rudimentali e, pertanto, dovette servirsi di artifici sperimentali molto abili ma relativamente complicati.

Si potrebbe pensare di utilizzare la tensione che si stabilisce, per effetto Volta, tra due metalli posti a contatto, per ottenere una circolazione di corrente in un circuito chiuso costituito da due metalli, come, ad esempio, quello mostrato in Figura 6.9.



**Figura 6.9:** circuito chiuso costituito da conduttori di rame e zinco.

Ciò non è possibile: in un circuito come quello mostrato vale la stessa condizione di equilibrio sia al contatto A, sia al contatto B e, pertanto, il sistema è in equilibrio,

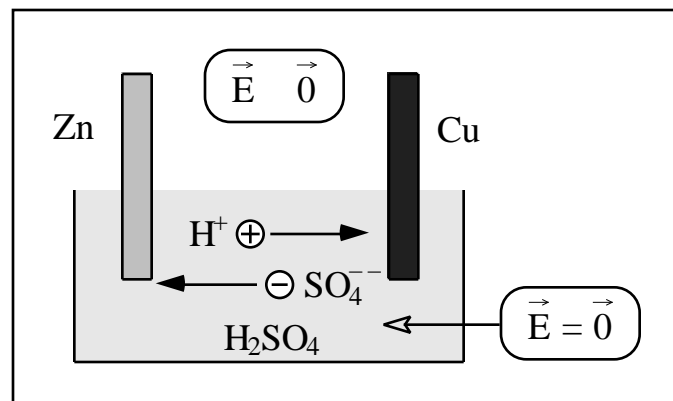
nel senso che il lavoro totale fatto da tutte le forze su un elettrone che faccia un giro completo del circuito è rigorosamente nullo. Sappiamo invece che, affinché una corrente elettrica possa circolare, è necessario che in questo agiscano forze che mantengono in moto i portatori di carica, compiendo su essi un lavoro non nullo quando compiono un giro completo. In altri termini, è necessario che ci sia un generatore che fornisca una f.e.m., la cui esistenza richiede l'intervento di un meccanismo che sviluppa energia.

Non è possibile, pertanto, costruire un generatore elettrico basato sulla utilizzazione dell'effetto Volta, facendo uso soltanto di contatti tra conduttori di prima specie (così lo stesso Volta chiamava i conduttori metallici).

### • Pile

Come già abbiamo accennato in precedenza, una pila consiste di un recipiente, contenente una soluzione acquosa di acido solforico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) nella quale sono immersi due elettrodi, uno di zinco e l'altro di rame.

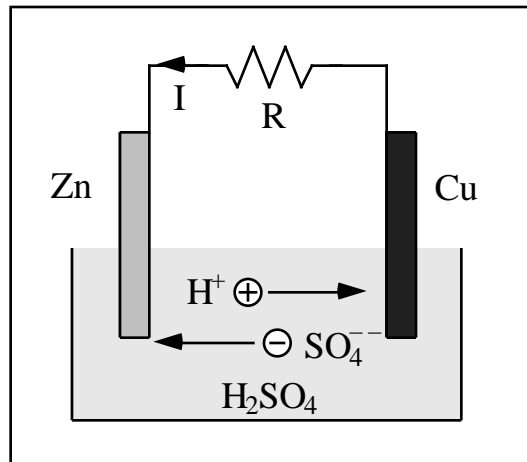
Il funzionamento della pila ha origine nei processi chimici che avvengono in essa. La sua interpretazione è complessa e richiede, per una discussione completa, l'uso di alcuni concetti di Termodinamica e di Meccanica Quantistica. Ci limiteremo, quindi, ad accennare all'origine della forza elettromotrice della pila, alla sua resistenza interna ed alla corrente che la percorre.



**Figura 6.10:** creazione della tensione di una pila.

A causa delle tensioni ai contatti zinco - soluzione e rame - soluzione e per le reazioni chimiche legate alla dissociazione del sale in acqua, si ha un accumulo di cariche sulla superficie degli elettrodi. In particolare, come mostrato in Figura 6.10, si accumulano ioni positivi all'elettrodo di rame (anodo), mentre su quello di zinco si addensano ioni negativi (catodo). Questo accumulo di cariche, di natura chimica, genera un vero e proprio campo elettrico all'esterno e all'interno della soluzione. All'interno, però, della soluzione, dopo un breve transitorio, accade che le forze di natura elettrica, dovute all'accumulo di carica, finiscono per bilanciare

quelle di natura chimica: in tali condizioni le forza agente sulle cariche presenti in soluzione è globalmente nulla. Esternamente, si rileva una tensione non nulla, dovuta esclusivamente al campo elettrico creato dalle cariche accumulate sugli elettrodi: questo è il principio che sta alla base del funzionamento dei generatori elettrochimici.



**Figura 6.11:** corrente in un semplice circuito alimentato da una pila.

Se, poi, colleghiamo i due terminali del rame e dello zinco con un resistore, possiamo constatare passaggio di corrente elettrica attraverso esso, come suggerito in Figura 6.11. In realtà, gli elettroni, i veri portatori di carica, compiono un 'giro' passando dall'elettrodo di zinco a quello di rame attraverso il resistore: il verso convenzionale (cioè attribuito ad eventuali cariche positive in movimento) della corrente elettrica è, tuttavia, quello opposto.

Il processo di erogazione della corrente, detto anche **fase di scarica**, continua fino a quando i componenti che sostengono le reazioni chimiche non si esauriscono; in quel momento, la reazione cessa, e la tensione ai morsetti si annulla.

In realtà, la forza elettromotrice della pila di Volta diminuisce piuttosto rapidamente a causa del deterioramento dell'anodo di rame dovuto all'adsorbimento in esso di idrogeno (**polarizzazione della pila**). La f.e.m. della pila può essere riportata al suo valore iniziale liberando l'anodo dal questo strato superficiale di idrogeno. Per evitare il fenomeno della polarizzazione, Daniell, nel 1836, realizzò una modifica della pila di Volta, servendosi di un setto poroso e di alcune sostanze depolarizzanti, che hanno la proprietà di reagire con l'idrogeno ed impediscono che esso possa raggiungere la lastra positiva. Le sostanze depolarizzanti di uso più comune sono il solfato di rame, l'acido cromico, il bicromato di potassio, il biossido di manganese. Si tratta di sostanze che cedono facilmente ossigeno o cloro dato che questi elementi, avendo grande affinità chimica con l'idrogeno, prontamente reagiscono con esso. La sostanza depolarizzante viene depositata intorno alla lastra positiva e va contenuta in uno speciale recipiente poroso di

porcellana non verniciata, oppure in un sacchetto di tela. Questo recipiente assorbe il liquido contenuto nella pila e se ne imbeve, rendendo possibile il passaggio della corrente. Si ottengono in tal modo le **pila a due liquidi**: il primo è il liquido eccitatore ed è la soluzione acida oppure il sale responsabile del funzionamento della pila; il secondo è il liquido depolarizzante.

Pila	Anodo	Catodo	Soluzione	Tensione (V)
Leclanché	Carbone	Zinco	$\text{NH}_4\text{Cl} + \text{MnO}_2$	$1.5 \div 1.6$
Daniell	Rame	Zinco	$\text{nSO}_4 + \text{CuSO}_4$	$1 \div 1.1$

Nella tabella precedente abbiamo riportato le caratteristiche principali di due comuni pile primarie: la **pila Daniell** e la **pila Leclanché**. Nelle batterie commerciali, la soluzione elettrolitica viene resa pressoché solida mediante l'aggiunta di opportune gelatine; per questo motivo le pile Leclanché, presentate per la prima volta nel 1886, sono dette anche a secco. Il liquido eccitatore di questa pila, che è la solita soluzione di sale ammoniaco, viene immobilizzato e cioè assorbito da una speciale pasta di amido o colla di farina. Essa deve, poi, essere sigillata accuratamente con pece oppure altro materiale impermeabile allo scopo di evitare che il poco liquido in essa contenuto possa evaporare. Le pile a secco vengono impiegate in tutti quei casi in cui si richiede minimo ingombro, piccolo peso e facile trasportabilità.

Tra le pile a secco, diffuse sono quelle ad argento, in cui l'anodo è di zinco e il catodo di ossido d'argento  $\text{Ag}_2\text{O}$  in ambiente alcalino, e quella a mercurio (detta anche pila a bottone), usata per calcolatrici, orologi, apparecchi fotografici, in cui l'anodo è immerso in ossido di mercurio  $\text{HgO}$  che agisce da ossidante in ambiente alcalino: si tratta di pile di dimensioni ridottissime, grandi come un bottone di camicia, e di lunga durata.

Dal punto di vista pratico, le pile galvaniche vengono largamente adoperate quali sorgenti di forza elettromotrice continua. Tra esse assume importanza la **pila Weston** che, essendo capace di erogare una corrente di intensità costante nel tempo, viene usata come pila campione tutte le volte che è necessario misurare la f.e.m. di un'altra pila. Essa è costituita essenzialmente da un elettrodo di mercurio a contatto con calomelano (cloruro di mercurio  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ) solido e da un elettrodo ad amalgama di cadmio.

Prima di concludere il discorso sulle pile, torniamo all'elettrolisi dell'acido cloridrico. Abbiamo detto che, se la tensione è inferiore a 1.36 V, non si assiste ad

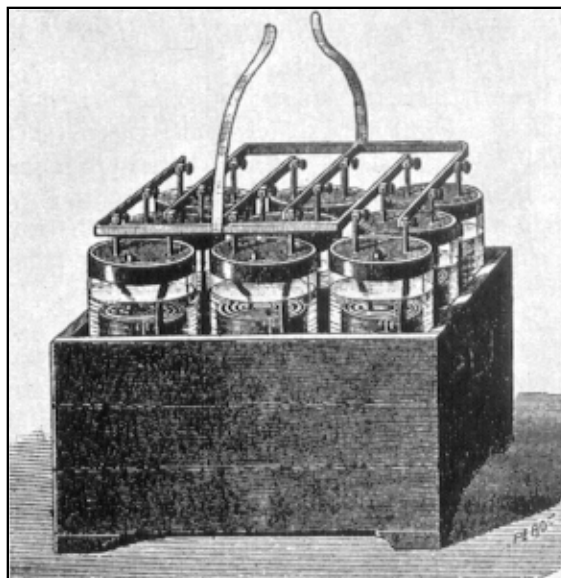


un passaggio di corrente apprezzabile nella cella. Cerchiamo di comprendere la ragione.

Per tensioni inferiori a 1.36 V le molecole di  $H_2$  e di  $Cl_2$  che si producono al catodo ed all'anodo, rispettivamente, non abbandonano gli elettrodi, restandovi attaccati: la assenza di bollicine è il più chiaro segnale di ciò. In queste condizioni i due elettrodi sono praticamente 'ricoperti' di idrogeno e cloro, e, a tutti gli effetti, e come se avessimo un elettrodo di idrogeno ed un altro di cloro immersi in una soluzione di acido cloridrico. L'anodo di questa 'pila fittizia' è dalla parte del cloro, il catodo da quella dell'idrogeno. Questa pila, potendo al più fornire una f.e.m. di 1.36 V, si oppone al passaggio della corrente e rappresenta proprio il valore di soglia evidenziato in Figura 6.6.

### • Accumulatori

Alessandro Volta costruì la prima cella elettrochimica nel 1796. Unendo, poi, in serie più celle riuscì a preparare la prima pila, con la quale produsse correnti dell'ordine dell'ampere, mentre con i generatori elettrostatici si arrivava solo a correnti delle decine di milliampere. Il primo accumulatore al piombo venne, invece, presentato nel 1860 da Gaston Planté alla Accademia Francese delle Scienze e, soltanto nel 1881, Faure, Volkmar e Swan lo perfezionarono rendendolo più efficiente.



**Figura 6.12:** la prima batteria di accumulatori di Gaston Planté.

In una pila 'ricaricabile', come ad esempio in un accumulatore al piombo, quando i componenti che danno luogo alla reazione chimica si esauriscono, essa risulta scarica ed ai suoi morsetti si presenta una tensione pressoché nulla. A questo punto, facendo circolare nell'accumulatore un'opportuna corrente di segno opposto a quella precedente (mediante un generatore esterno), la reazione chimica procede in

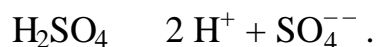
senso inverso e l'accumulatore si ricarica. La materia attiva degli elettrodi, che aveva subito trasformazioni nella fase di scarica, viene riportata, attraverso la ricarica, nella condizione originaria e, in questo modo, viene accumulata energia elettrica sotto forma di energia chimica, disponibile per essere di nuovo trasformata in energia elettrica.

Nella tabella che segue, indichiamo schematicamente le caratteristiche di alcuni accumulatori di uso comune: l'aggettivo **spugnoso** significa che il materiale è stato reso molto poroso; nel caso del piombo ciò si ottiene 'cuocendolo' più volte.

Accumulatori	Anodo	Catodo	Soluzione	Tensione (V)
Nichel - Cadmio	Acciaio nichelato	Acciaio nichelato e pastiglie di $\text{Ni}_2\text{O}_3$	Potassa caustica (al 20%)	1.25
Ferro - Nichel	Acciaio nichelato	Acciaio nichelato e ferro spugnoso	Potassa caustica (al 20%)	1.25
Piombo	Piombo ricoperto di $\text{PbO}_2$	Piombo ricoperto di piombo spugnoso	$\text{H}_2\text{SO}_4$	$2 \div 2.1$

Spieghiamo, ora, il funzionamento di un accumulatore al piombo, seguendo la teoria detta della **doppia solfatazione**.

Cominciamo col dire che, nella soluzione acquosa, l'acido solforico è presente in forma dissociata secondo la reazione



Inoltre, le due lastre di piombo, in presenza di acido solforico, si ricoprono di un sottile strato di solfato di piombo ( $\text{PbSO}_4$ ).

#### FASE DI CARICA

• **All'anodo** pervengono gli ioni negativi  $\text{SO}_4^{--}$ , i quali cedono i propri elettroni e reagiscono, in presenza dell'acqua, con il solfato di piombo, formando biossido di piombo che riveste la lastra di piombo sotto forma di uno strato color rosso mattone. L'equazione che regola la reazione chimica è la seguente:



• **Al catodo** giungono gli ioni positivi di idrogeno  $H^+$ , i quali si neutralizzano prelevando un elettrone e reagiscono con lo strato di solfato di piombo, riducendolo in piombo metallico, di aspetto spugnoso, secondo la reazione



Pertanto, mentre procede la carica, si osserva che la lastra positiva si ricopre di uno strato di color rosso mattone, la negativa diventa di color grigio chiaro e la soluzione, arricchendosi di acido, aumenta la densità.

La fase di carica può ritenersi conclusa quando si nota un vivo svolgimento di bolle gassose dalle piastre di piombo. Ciò dimostra che l'idrogeno e l'ossigeno non danno più luogo a reazioni chimiche. In queste condizioni, l'elemento genera una f.e.m. di circa 2 V e questa può essere utilizzata per dar luogo ad una corrente in un circuito utilizzatore.

I processi di carica e scarica se ben condotti possono essere ripetuti molte volte, la 'vita' dell'accumulatore può essere anche di molti anni. Per ottenere una tensione ai morsetti di 12 V o di 24 V (come negli autoveicoli), occorre disporre in serie più elementi di pile (6 nel primo, 12 nel secondo), da qui il nome di 'batteria' (di pile). Per evitare contatti accidentali le singole 'piastre' costituenti gli elettrodi, vengono separate tra loro da griglie isolanti (spesso in PVC). Il tutto è ospitato in un adatto contenitore, generalmente di resina. Per usi diversi da quelli 'mobili', solitamente gli elementi (molti di più e più grandi) sono contenuti in opportune vasche di vetro e sono tenuti sotto controllo per il rischio di incendio dovuto ad un'eventuale formazione di idrogeno.

#### FASE DI SCARICA

La corrente di scarica circola in senso opposto a quella di carica e quindi essa dà origine, nell'elemento, a reazioni chimiche inverse a quelle che si sono prodotte durante la carica. Precisamente le reazioni sono le seguenti.

**All'anodo** si sviluppa idrogeno che riduce il biossido di piombo nuovamente in solfato di piombo, secondo l'equazione:



**Al catodo** pervengono gli ioni  $SO_4^{--}$  che, dopo avere neutralizzato le due cariche negative, reagiscono con il piombo, formando ancora solfato di piombo:



Come si vede dalla prima equazione, durante la scarica la soluzione acida si diluisce nuovamente.

L'esperienza mostra che solo uno strato superficiale sottilissimo delle lastre di piombo prende parte ai processi chimici descritti. Tuttavia con l'uso, e cioè quando l'accumulatore è stato sottoposto a diverse cariche e scariche, si osserva che questo strato diventa sempre più profondo. In pratica, interessa ottenere la massima capacità da un elemento, riducendo al minimo il suo peso ed il suo volume. Per questa ragione si ricorre a speciali sistemi di preparazione delle piastre che prendono il nome di **processi di formazione**. I sistemi più impiegati sono due:

- processo di formazione Planté;
- processo di formazione Faure.

Le **piastre Planté** sono costituite da lastre di piombo nelle quali sono ricavate numerose alette per aumentare notevolmente la superficie di piombo che prende parte alle reazioni chimiche. Per ottenere un'elevata capacità, l'accumulatore, formato con queste piastre, viene sottoposto ad una serie di cariche e scariche successive, allo scopo di aumentare lo spessore dello strato che prende parte alle reazioni chimiche. In tal modo, si ottengono piastre molto robuste e di lunga durata. Questo tipo di accumulatore, però, presenta l'inconveniente di richiedere molto tempo ed un notevole consumo di energia per ottenere la formazione.

Le **piastre Faure** sono invece costituite da griglie ottenute per fusione che presentano numerose cellette nelle quali viene compresa la cosiddetta 'pasta attiva', composta di finissima polvere di piombo impastata con ossidi di piombo e con qualche sostanza inerte (nerofumo, polvere di pomice) allo scopo di accrescerne la porosità. Per costruire l'impasto viene impiegato il 'minio' per la piastra positiva ed il 'litargio' per la negativa, entrambi ossidi di piombo, il primo più ricco di ossigeno e, pertanto, di colore rosso vivo, il secondo meno ricco di ossigeno e di colore rosa pallido.

Le piastre così costituite consentono di ottenere una notevole capacità, ma presentano l'inconveniente di una minore durata dato che, a causa dei processi chimici che si originano su esse, la pasta attiva si disgrega e cade dalle cellette. Per questo motivo si usano piastre di tipo Faure negli accumulatori trasportabili in cui interessa conseguire il minimo peso anche a scapito della durata.

Gli accumulatori al piombo di tipo industriale sono costituiti da recipienti di vetro, ebanite, celluliodo, bachelite, resine sintetiche a base di cloruro di polivinile o

qualsiasi altro materiale resistente all'azione dell'acido in cui sono disposte le lastre di piombo. Non conviene che le lastre siano soltanto due, ma è preferibile invece formare due gruppi, uno di tutte lastre positive collegate insieme, l'altro di lastre negative parimenti collegate. Si alterna, pertanto, una lastra positiva con una negativa, ottenendo il vantaggio di poter usufruire di entrambe le facce di ciascuna lastra e realizzando in tal modo un aumento di capacità. Si osservi, però, che le due piastre estreme lavorano soltanto su di una faccia e non conviene che siano positive. Infatti, le reazioni chimiche che si sviluppano sulla lastra positiva sono molto più vivaci di quelle che si producono su quella negativa. Se queste reazioni hanno luogo soltanto su di una faccia, la lastra si incurva. Per questa ragione le due lastre estreme sono sempre negative.

Allo scopo di rendere minima la resistenza interna (di cui parleremo diffusamente nel seguito) dell'accumulatore è necessario che le lastre siano disposte a piccola distanza, qualche millimetro. Per evitare ogni pericolo di contatto si interpone tra una piastra e l'altra un **separatore** di legno o di sottile foglio di ebanite ondulato e forato.

Nei casi in cui hanno grande importanza il peso e l'ingombro, si usano piastre positive del tipo a grande superficie, che hanno una maggiore robustezza e durata. Negli elementi trasportabili si usano piastre Faure sia per le negative che per le positive.

La soluzione da impiegare deve essere costituita da acqua distillata ed acido solforico purissimo, secondo le prescrizioni date dal costruttore. Nel preparare la soluzione bisogna sempre versare acido nell'acqua e mai viceversa altrimenti a causa della grande avidità che l'acido solforico ha per l'acqua, si verifica una violenta proiezione del liquido fuori del recipiente.

Riempito l'elemento, si attende circa 10 ore prima di iniziare la prima carica, che deve essere lenta e prolungata. Successivamente si procede ad una scarica completa ed infine la batteria viene caricata di nuovo ed è pronta per l'uso.

I danni più gravi che possono prendere origine nell'uso di un accumulatore al piombo sono l'incurvamento delle piastre, la caduta della pasta attiva e la solfatizzazione.

**L'incurvamento delle piastre e la caduta della parte attiva** sono la conseguenza di reazioni chimiche troppo violente e si manifestano, pertanto, quando l'accumulatore viene attraversato da correnti assai intense e specialmente quando per una causa qualsiasi abbia a prodursi un corto circuito. Quest'ultimo ha conseguenze molto gravi dato che la resistenza interna degli accumulatori è piccolissima (dell'ordine di qualche centesimo di ohm) e, quindi, le correnti che si determinano all'atto di un corto circuito sono assai intense.

La **solfatizzazione** consiste nella formazione di solfato di piombo cristallino, sale di colore bianco insolubile, che ricoprendo le piastre impedisce lo sviluppo delle reazioni chimiche normali che danno luogo alla carica dell'accumulatore. Quando ciò avviene, l'accumulatore perde in gran parte la sua capacità e non è più in grado di ricaricarsi. In generale, la solfatizzazione si manifesta quando la tensione tra le piastre è nulla o molto bassa.

L'uso degli accumulatori al piombo è limitato dall'osservanza di certe norme consigliate dall'esperienza. Qui di seguito riportiamo le più importanti.

» Per il riempimento delle batterie si usi acqua distillata ed acido solforico molto puro. L'uso di acqua piovana raccolta con una certa cautela è tollerato. Si tenga presente che ogni impurezza della soluzione compromette il buon funzionamento degli accumulatori e la loro durata.

» Le piastre devono essere ben ricoperte dalla soluzione. Pertanto, di tanto in tanto, è bene fare il raboccamento, cioè aggiungere nei vasi un poco di acqua distillata.

» Evitare i corto circuiti che sono causa dell'incurvamento delle piastre, della caduta della parte attiva e predispongono gli elementi alla solfatizzazione.

» La carica sia eseguita con intensità di corrente non superiore a quella stabilita dal costruttore. La durata di un accumulatore si prolunga quanto più lente sono le cariche. In mancanza di dati precisi, la carica va eseguita in 10 ore e l'intensità di corrente di carica sia pari a 1/10 della capacità.

» Anche nella scarica non bisogna superare la corrente massima fissata dal costruttore. In mancanza di dati, la corrente di scarica si fissa a 1/10 della capacità e la durata della scarica a 10 ore.

» Non lasciare mai scaricare le batterie completamente: un elemento si deve ritenere scarico quando la f.e.m. raggiunge 1.8 V.

» Per evitare che possa solfatizzarsi, non lasciare mai una batteria scarica per molto tempo.

» Quando le batterie funzionano poco, si consiglia di scaricarle e di ricaricarle almeno una volta al mese.

» Se una batteria deve restare a lungo inattiva, è bene caricarla a fondo, poi togliere l'acido, lavarla più volte con acqua distillata e conservarla asciutta.

» Le batterie siano installate in locali ben ventilati. Durante la carica è pericoloso introdurre nei locali fiamme o corpo incandescenti dato che la miscela di idrogeno ed ossigeno che si forma durante la carica è esplosiva.

Prima di concludere questo lungo paragrafo dedicato agli accumulatori, vogliamo soltanto dire qualche parola sugli accumulatori a ferro - nichel, ideati da Edison, a torto ritenuti più leggeri di quelli al piombo. A parità di peso, la capacità di un

elemento al ferro - nichel è circa due volte quella di un elemento al piombo; ma se si tiene conto che la f.e.m. è più bassa, si vede che a parità di energia erogata non vi è alcun vantaggio di peso. Anzi, gli accumulatori al ferro - nichel offrono lo svantaggio di essere più ingombranti. Il solo pregio degli accumulatori Edison consiste nella loro robustezza e nella loro lunga durata. Essi non richiedono nessuna particolare manutenzione e nessuna cautela nell'uso. È possibile persino chiuderli in corto circuito ed il danno risentito da essi è trascurabile. Ma a parte questo svantaggio, essi sono tecnicamente inferiori agli accumulatori al piombo. Il loro rendimento è molto basso (non superiore al 50%), presentano notevole variazione di tensione durante la scarica ed il loro costo è più che triplo rispetto a quelli al piombo. Sono queste, in ultima analisi, le ragioni che giustificano la limitata diffusione che questi accumulatori hanno in pratica.

### • Parametri nominali

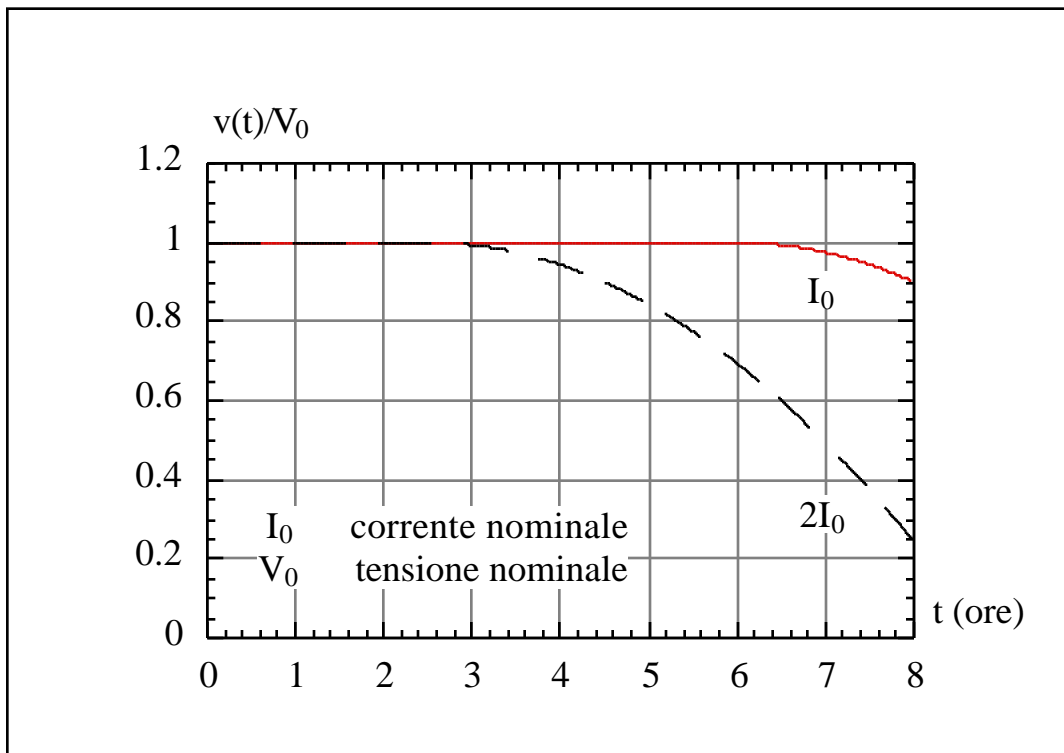
Esistono diversi parametri che caratterizzano pile ed accumulatori: oltre alla **tensione nominale**, che è ovviamente il dato principale, altri parametri caratteristici sono la **capacità nominale** e la **corrente nominale**. La capacità nominale è misurata in 'Ah' (amperora) ed esprime la quantità di carica elettrica che l'accumulatore può erogare (funzionando da generatore) prima che la tensione ai morsetti si riduca al di sotto di un limite fissato (cioè prima che inizi a scaricarsi), facendo circolare una corrente pari alla corrente nominale.



**Figura 6.13:** pile ed accumulatori commerciali.

La **capacità** dipende soprattutto dall'intensità della corrente che viene fatta erogare dall'accumulatore e questa dipendenza non è lineare; infatti, per forti correnti di scarica, maggiori di quella 'nominale', la capacità può ridursi notevolmente rispetto a quella nominale. Ad esempio, una batteria con una capacità nominale di 60 Ah e una corrente nominale di 1 A è in grado di erogare 1 A per 60 ore, ma non 60 A per 1 ora: se si fa funzionare la batteria ad una corrente doppia la capacità non si dimezza, come si potrebbe pensare, ma diminuisce molto di più (Figura 6.14).

Le batterie per la lampadina tascabile hanno di solito una capacità che va da 1 Ah a 3 Ah, mentre gli accumulatori che si trasportano sulle automobili hanno capacità comprese tra 20 Ah e qualche centinaio di amperora. Le batterie da trazione che si usano per gli autoveicoli elettrici devono avere capacità assai elevate per assicurare la massima autonomia ed il minimo peso ed ingombro. Particolare interesse hanno le batterie per sommergibili che raggiungono capacità sino a 6000 Ah ed oltre, con tensioni di 110 V oppure di 220 V.

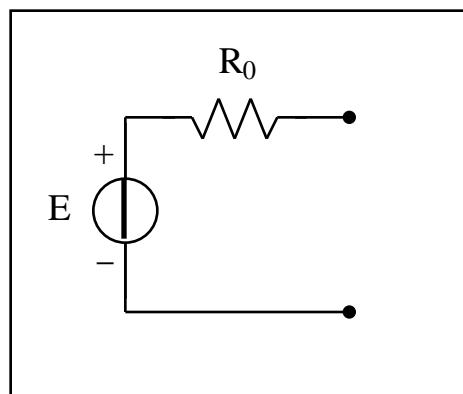
**Figura 6.14:** variazione della tensione erogata nel tempo da un generatore.

Nei moderni accumulatori si realizza una capacità di circa 4 Ah per chilogrammo, se si tratta di batterie che devono stazionare, di circa 10 Ah per chilogrammo, se si tratta di batterie trasportabili.



Nella Figura 6.15 è riportato il circuito equivalente di un generatore che discende direttamente dal teorema di Thévenin.

La **resistenza interna** rappresenta la resistenza offerta principalmente dalle soluzioni, dagli elettrodi e dai diversi setti porosi presenti. Questa resistenza dipende dal tipo di generatore elettrochimico, cioè dalla natura delle sostanze che lo compongono, dalle dimensioni dell'elemento e dal grado di concentrazione delle soluzioni. Gli elementi più piccoli presentano maggiore resistenza interna poiché in essi la sezione offerta al passaggio della corrente è minore. In generale, la resistenza interna è compresa tra qualche decimo di ohm e 4 (o 5) ohm. Si ricordi che la resistenza interna delle batterie dà luogo, a circuito chiuso, ad una caduta di tensione.



**Figura 6.15:** circuito equivalente di una pila.

**Esempio 2** - Immaginiamo di avere una pila Leclanché, della capacità di  $Q = 10 \text{ Ah}$  e di resistenza interna pari a  $0.5 \text{ } \Omega$ , che sia stata collegata ad un resistore di  $2.5 \text{ } \Omega$ . Vogliamo determinare quanto tempo dura la scarica della pila.

Dato che la resistenza totale del circuito è pari a

$$R = (0.5 + 2.5) \text{ } \Omega = 3 \text{ } \Omega ,$$

assumendo che la nostra pila eroghi una tensione  $E = 1.5 \text{ V}$ , la corrente che percorre il circuito vale

$$I = \frac{E}{R} = \frac{1.5}{3} \text{ A} = 0.5 \text{ A} .$$

La durata della scarica è, pertanto,

$$t = \frac{Q}{I} = \frac{10 \text{ Ah}}{0.5 \text{ A}} = 20 \text{ h} .$$

Per caratterizzare le prestazioni di una batteria, si introducono due diversi rendimenti. Il **rendimento in quantità di carica**

$$Q = \frac{Q_S}{Q_C}$$

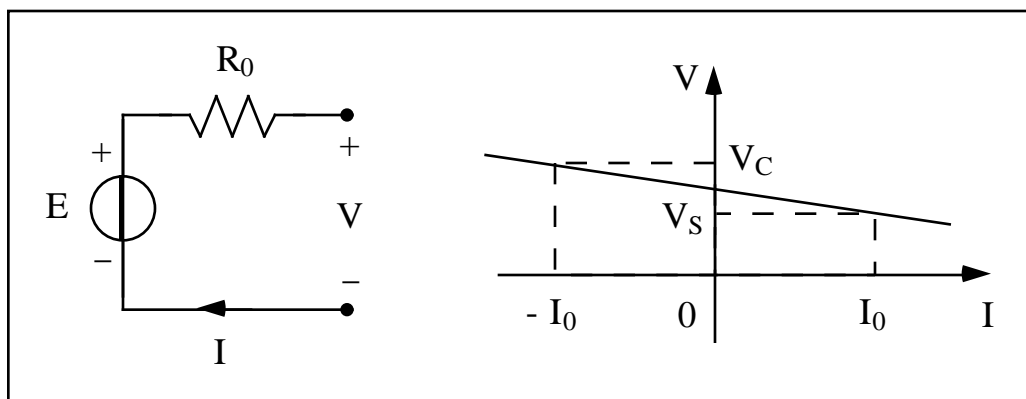
rappresenta la quantità totale di carica erogata durante la scarica ( $Q_S$ ) diviso quella assorbita durante la carica ( $Q_C$ ), e può arrivare fino a  $0.90 \div 0.95$ .

Il **rendimento in energia**

$$= \frac{W_S}{W_C}$$

rappresenta l'energia elettrica erogata durante la scarica ( $W_S$ ) rapportata a quella assorbita durante la carica ( $W_C$ ), e può arrivare fino a  $0.75 \div 0.80$ .

Consideriamo la Figura 6.16 in cui abbiamo riportato la caratteristica di un generatore, secondo le convenzioni mostrate.



**Figura 6.16:** calcolo del rendimento.

La curva caratteristica di un accumulatore dipende dal suo stato di carica ed anche dalla sua 'storia', cioè da quante volte e secondo quali modalità è stato sottoposto a processi di carica e di scarica (effetto memoria). Supponiamo per semplicità che la caratteristica abbia l'andamento lineare previsto dal teorema del generatore equivalente e calcoliamo, ad esempio, il rendimento in energia. Nel costruire la figura abbiamo immaginato che il processo di carica avvenga alla corrente costante  $-I_0$ , mentre durante la scarica il generatore operi alla corrente  $I_0$ . La potenza **erogata** dal generatore durante la scarica è pari a

$$P_C = V_C I_0,$$

mentre quella **assorbita** durante la scarica vale

$$P_S = V_S I_0 .$$

Per ottenere le corrispondenti energie basta moltiplicare le potenze per il tempo, supposto lo stesso, di carica e di scarica, sicché

$$W_C = V_C I_0 t , \quad W_S = V_S I_0 t .$$

Passando al rendimento, si ottiene

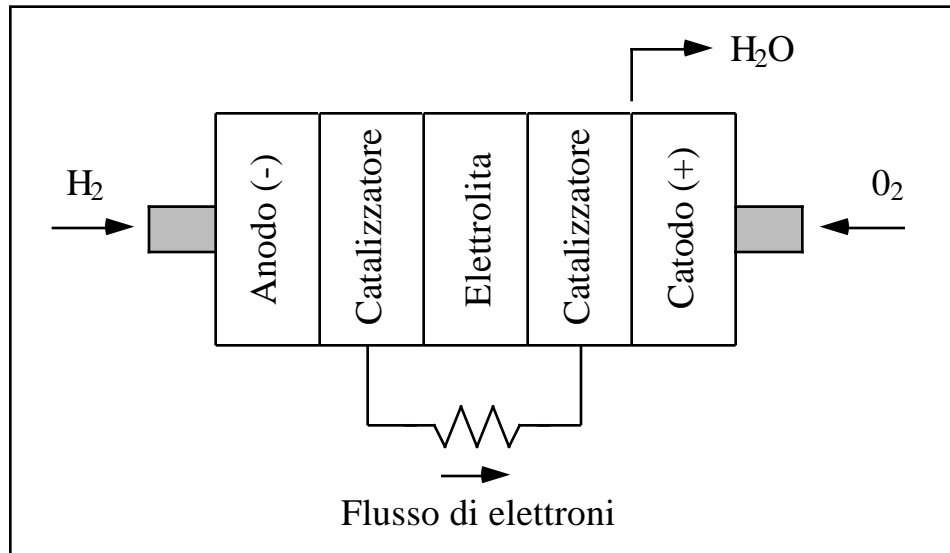
$$= \frac{W_S}{W_C} = \frac{V_S I_0 t}{V_C I_0 t} = \frac{V_S}{V_C} ,$$

da cui si deduce immediatamente che questo rendimento, essendo sempre  $V_S < V_C$ , è sempre minore dell'unità. Dalla deduzione proposta si comprende pure che questo rendimento è tanto più grande quanto più piccola è la corrente utilizzata per la carica e la corrente erogata in fase di scarica.

## 6.6 Pile a combustibile

Si differenziano dalle comuni pile elettriche in quanto sono basate su una reazione di combustione controllata, in cui il **combustibile** è l'idrogeno  $H_2$  ed il **comburente** è ossigeno; il **prodotto finale** è acqua  $H_2O$ . Il primo utilizzo delle celle a combustibile risale agli anni sessanta, quando furono adottate per realizzare i generatori elettrici nelle missioni Gemini ed Apollo della NASA. Oggi vengono usate nello Space Shuttle per generare energia elettrica ed acqua. Il maggiore utilizzo attuale è, tuttavia, la trazione elettrica.

Gli elettrodi, immersi in un elettrolita, costituito da acido fosforico, da carbonati fusi o da ossidi ceramici, vengono continuamente alimentati con i reagenti e l'erogazione di energia elettrica prosegue finché la pila viene alimentata con il combustibile all'anodo e con un comburente al catodo. I due reagenti non entrano in contatto direttamente fra loro, ma attraverso la mediazione dell'elettrolita come mostrato in Figura 6.17.



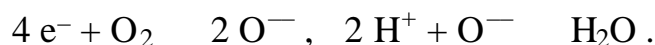
**Figura 6.17:** schema di una pila a combustione.

Gli elettrodi sono di grafite porosa su cui è depositato un catalizzatore di platino e gorgogliano, attraverso essi, idrogeno ed ossigeno gassosi, che raggiungono l'elettrolita costituito da una soluzione di idrossido di potassio.

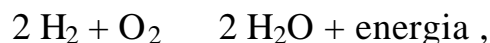
Le reazioni **all'anodo** sono



mentre quelle **al catodo** danno



Nel complesso, mettendo insieme le reazioni anodiche e quelle catodiche, risulta



reazione che, se fatta avvenire direttamente, è esplosiva ed incontrollabile.

Una classificazione di queste celle può essere fatta in base al tipo di elettrolita che separa i due elettrodi, sia esso acido, come nelle PAFC, in cui viene utilizzato l'acido fosforico, oppure alcalino, come nelle AFC, in cui si usa idrossido di potassio.

Gli impianti completi sono formati, oltre che dalle celle vere e proprie, anche da un *reformer*, un sistema capace di produrre idrogeno, che si può ricavare a partire dai vari tipi di combustibile a disposizione, come gas naturale, olio combustibile, carbone, biogas, e così via. Accanto al vantaggio di sfruttare praticamente tutti i combustibili in modo pulito, le pile a combustibile ne offrono altri, quali l'estrema

varietà di potenza installabile, da qualche chilowatt a centinaia di megawatt, la minima rumorosità e l'eccellente efficienza energetica: nelle pile utilizzando acido fosforico come elettrolita, ad esempio, il rendimento arriva fino al 45%. Occorrono comunque ancora alcuni miglioramenti tecnologici per rendere le pile a combustibile economicamente competitive con le tradizionali fonti di energia.

Molte ricerche sono in corso sulle celle a combustibile, che potrebbero diventare un'importante fonte energetica tra non molti anni. Per comprendere appieno che sviluppo potrà avere questa tecnologia, è opportuno fare un'analisi dei costi. Prima di fare ciò, bisogna chiarire quali sono i vantaggi e le limitazioni nell'uso di queste pile. Per quel che riguarda i vantaggi, si possono così riassumere:

- » minimo impatto ambientale;
- » alto rendimento elettrico;
- » duttilità nell'esercizio;
- » facilità di cogenerazione ed affidabilità;
- » utilizzo di vari combustibili.



**Figura 6.18:** particolare di una pila a combustibile.

Esse, tuttavia, sono limitate dall'elevato costo dell'impianto e del combustibile rispetto ad altre forme di energia, da grossi problemi tecnici, tra i quali si ricorda la elevata temperatura di esercizio e la sicurezza per lo stoccaggio dell'idrogeno.

Da quanto detto discende che un'analisi dei costi, che sia veritiera, può essere condotta solo per le celle PAFC, che utilizzano come elettrolita l'acido fosforico, e

le celle PEFC, che utilizzano come elettrolita l'acido perfluorosolfonico, le uniche celle per le quali esiste un mercato.

Attualmente per le celle PAFC, usate per impianti di piccola potenza e per la cogenerazione, si ha un costo per chilowatt di 2000 dollari; un costo così alto colloca queste celle in particolari nicchie di mercato che ne limitano lo sviluppo. La previsione è che solo quando il pezzo dimezzerà, la tecnologia PAFC sarà competitiva.

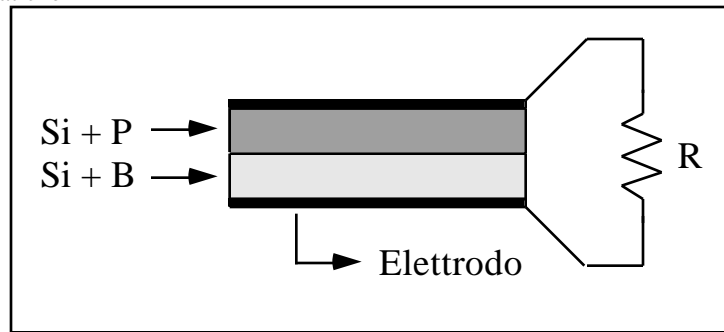
Per quanto riguarda le PEFC, le uniche che possiedono requisiti adatti alla trazione, il costo per uno stack da 80 kW, che rappresenta il minimo taglio di potenza per poter competere con le prestazioni di un motore standard a benzina, è di 16000 dollari, contro i 3500 dollari di un motore a benzina. I costi così alti sono dovuti al catalizzatore che incide quasi per il 50% del costo finale.

Ciononostante, il loro interesse è evidente: da un lato la reazione di formazione dell'acqua è altamente esotermica e libera molta energia, dall'altro, il prodotto della reazione non è inquinante, né si generano sottoprodotti indesiderabili.

## 6.7 Celle fotovoltaiche

Un altro generatore elettrico con grandi prospettive di impiego è la **cella fotovoltaica**, normalmente utilizzata per convertire in energia elettrica l'energia luminosa trasportata dalla radiazione solare; essa viene anche detta, normalmente, **cella solare**. Trovano diffuso impiego in calcolatrici tascabili oppure orologi, oltre che nei satelliti artificiali (la prima batteria solare fu realizzata nel 1945 e venne utilizzata per la prima volta proprio in un satellite artificiale nel 1958). Abbinando insieme più celle fotovoltaiche si ottiene un modulo, detto **pannello fotovoltaico**, in grado di fornire elettricità a piccole utenze domestiche. Combinando un elevato numero di moduli, si possono realizzare **centrali solari fotovoltaiche**.

La più comune ed affidabile delle celle solari è la cella al silicio, formata (Figura 6.19) da un disco il cui spessore è una frazione di millimetro, costituito da due strati (*wafers*) di silicio cristallino opportunamente 'drogati'. Nelle tradizionali celle fotovoltaiche gli strati di tipo n e di tipo p sono realizzati in silicio cristallino drogato rispettivamente con fosforo e boro. Poiché il silicio ha 4 elettroni di valenza, il fosforo ne ha 5 e il boro ne ha 3, si deduce che nella zona n tutti gli atomi di fosforo hanno un elettrone debolmente legato e che, se ceduto, porterebbe ad una configurazione energeticamente ottimale, mentre nella zona p gli atomi di boro hanno una lacuna, ovvero raggiungerebbero la configurazione ottimale acquistando un elettrone. Le facce più esterne sono metallizzate e costituiscono gli elettrodi del generatore.

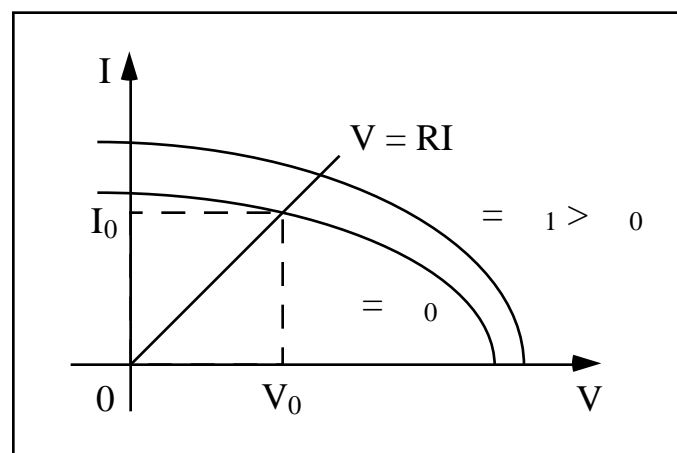


**Figura 6.19:** rappresentazione schematica di una cella fotovoltaica.

Quando la cella viene colpita dalla radiazione solare, tra i due elettrodi chiusi sul carico  $R$  si eroga una certa potenza elettrica proporzionale all'intensità della radiazione e dipendente dalle caratteristiche del carico.

Sappiamo già che nella zona di contatto di due semiconduttori, detta giunzione, esiste un campo elettrico, dovuto alla diversa natura dei due materiali. Quando la zona di contatto è investita dalla luce solare, cioè da fotoni, gli atomi di silicio perdono gli elettroni più esterni che, per effetto del preesistente campo elettrico, vengono sospinti nello strato  $n$ . Per ogni elettrone che si libera si forma una lacuna, carica positivamente, che viene sospinta nello strato  $p$ . Collegando con un circuito esterno i due strati, si avrà una circolazione di elettroni, cioè una corrente elettrica, tra  $n$  e  $p$ .

La curva caratteristica di questo particolare generatore dipende ovviamente dall'intensità della radiazione solare e presenta l'andamento mostrato in Figura 6.20. Fissata l'intensità della radiazione solare ad un certo valore  $= 0$ , cioè fissata la particolare curva caratteristica del generatore, l'effettivo punto di lavoro dipende dalla caratteristica del carico: come sappiamo, infatti, il punto di lavoro è rappresentato dalla intersezione tra la caratteristica del generatore e quella del carico. Il punto di lavoro più conveniente è quello che massimizza la potenza erogata.



**Figura 6.20:** curva caratteristica di una cella solare.

In generale, la cella viene invece usata per caricare un accumulatore, cosa opportuna dal punto di vista delle applicazioni, considerato che la radiazione solare è disponibile solo in alcune ore del giorno, mentre le esigenze di energia elettrica possono presentarsi in tempi diversi. Mettendo in serie un numero opportuno di celle solari è possibile adattare la tensione del generatore a quella della batteria, facendo sì che la carica avvenga in condizioni di massima potenza o, comunque, in condizioni molto prossime. Si potrebbe dimostrare che il rendimento teorico massimo della trasformazione di energia solare in energia elettrica è pari al 32%, anche se le celle fotovoltaiche attualmente disponibili hanno un rendimento del 10% circa. Sono allo studio celle più avanzate con rendimenti maggiori.

## 6.8 Collegamento delle pile

Quando riuniamo insieme più pile, formiamo una batteria. Lo scopo è poter generare f.e.m. più elevate di quelle che possono fornire i singoli elementi, oppure poter conseguire maggiori capacità, oppure l'uno e l'altro vantaggio insieme.

Sono possibili tre sistemi di collegamento:

- in serie;
- in parallelo (o derivazione);
- in serie - parallelo (o misto).

Per collegare i generatori **in serie** è necessario unire il polo positivo di un elemento con il negativo dell'elemento successivo, e così via di seguito. Così facendo restano liberi i poli di nome contrario delle pile più esterne. Le forze elettromotrici generate dalle singole pile sono tutte dirette nello stesso verso e, quindi, la f.e.m. totale è pari alla loro somma:

$$E = E_1 + E_2 + E_3 + \dots$$

Anche la resistenza interna di tutta la batteria sarà uguale alla somma delle resistenze interne dei singoli elementi:

$$R = R_1 + R_2 + R_3 + \dots$$

Invece, la capacità di tutta la batteria risulta pari alla capacità di un solo elemento

$$Q = Q_0,$$



in cui abbiamo supposto che tutti gli elementi abbiano la stessa capacità  $Q_0$ , assunzione non riduttiva dato che due bipoli in serie devono essere percorsi dalla stessa corrente.

**Esempio 3** - Supponiamo di avere una batteria di 60 pile tutte identiche, di resistenza interna di  $R = 15$  e che genera una f.e.m. pari a  $E = 108$  V. Il circuito esterno è collegato ad un resistore di  $R_E = 39$ . Determinare la f.e.m. e la resistenza interna di ogni elemento.

La f.e.m.  $E_0$  generata da ciascun elemento vale

$$E_0 = \frac{E}{60} = \frac{108}{60} \text{ V} = 1.8 \text{ V} ,$$

ed analogamente la resistenza interna  $R_0$  è

$$R_0 = \frac{R}{60} = \frac{15}{60} = 0.25 .$$

Passiamo, poi, a valutare la corrente che percorre il circuito, la tensione disponibile ai morsetti della batteria sotto carico, la potenza utilizzata dal carico esterno e quella assorbita all'interno della batteria.

La corrente che percorre il circuito vale

$$I = \frac{E}{R + R_E} = \frac{108}{15 + 39} \text{ A} = 2 \text{ A} ,$$

la tensione  $V_0$  disponibile ai morsetti della batteria è

$$V_0 = R_E I = 78 \text{ V} ,$$

mentre la potenza  $P_E$  utilizzata nel circuito esterno e quella  $P_A$  assorbita dalla batteria valgono, rispettivamente,

$$P_E = R_E I^2 = 156 \text{ W} \quad \text{e} \quad P_A = R I^2 = 60 \text{ W} .$$

Per collegare le pile **in parallelo** (o in derivazione) bisogna riunire insieme i poli positivi delle singole pile ed insieme i poli negativi. Il circuito esterno fa capo ai due morsetti comuni. In questo caso, la batteria genera una f.e.m. che è uguale a

quella di un solo elemento ( $E_0$ ), nell'ipotesi che tutte le pile messe in parallelo siano tutte identiche:

$$E = E_0 .$$

in cui  $N$  rappresenta il numero di generatori messi in parallelo. Infatti, essa si comporta come se fosse una sola pila nella quale la lastra positiva e quella negativa abbiano una superficie pari alla somma delle superfici delle singole lastre.

La resistenza interna della batteria risulta uguale a quella di una sola pila ( $R_0$ ) divisa per il numero delle pile:

$$R = \frac{R_0}{N} .$$

Risulta aumentata, invece, la capacità che è uguale alla somma delle capacità dei singoli elementi:

$$Q = Q_1 + Q_2 + Q_3 + \dots .$$

Non conviene collegare in parallelo pile che non erogino la stessa f.e.m. dato che la pila che genera la f.e.m. più elevata si scarica su quella che genera una f.e.m. più bassa e, quindi, si originerebbero, nel circuito che così si viene a costituire, correnti interne o di circolazione, a tutto danno della pila a f.e.m. più alta e che sarebbero causa di un inutile consumo di energia: non a caso, nel libro di reti, il parallelo di due generatori ideali di tensione è stato considerato come una configurazione impossibile.

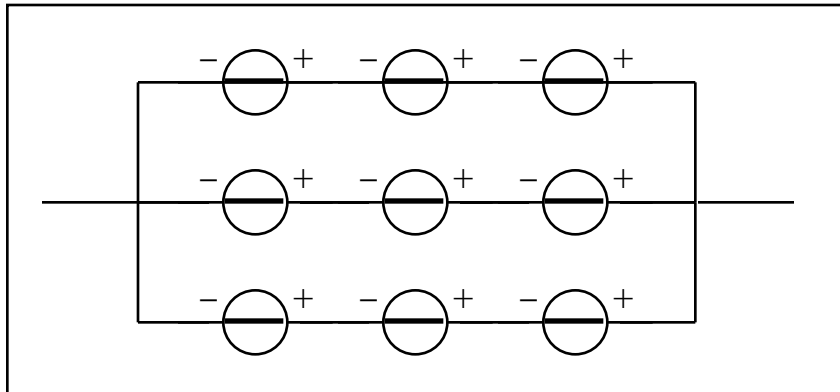
**Esempio 4** - Immaginiamo di avere collegato in parallelo 10 pile Bunsen, di resistenza interna  $R_0 = 0.6$  e capacità  $Q_0 = 8$  Ah, la f.e.m. complessiva resta la stessa di quella di un singolo elemento, mentre la resistenza interna diventa più piccola e, precisamente, è pari a

$$R = \frac{R_0}{10} = \frac{0.6}{10} = 0.06 .$$

La capacità totale si calcola con l'espressione:

$$Q = 10 Q_0 = 80 \text{ Ah} .$$

Il collegamento **in serie - parallelo** (o misto) è quello indicato in Figura 6.20, in cui abbiamo mostrato due o più gruppi di pile in serie che si collegano poi in parallelo tra loro.



**Figura 6.20:** collegamento misto.

In questo caso si consegue il vantaggio di un aumento di f.e.m. e al tempo stesso di capacità. La f.e.m. di tutta la batteria è uguale a quella di un solo gruppo in serie. La capacità è pari alla somma delle capacità di ogni singolo gruppo in serie. La resistenza interna della batteria si calcola con gli stessi criteri esposti per il collegamento delle resistenze.

**Esempio 5** - Consideriamo una batteria, costituita da 20 accumulatori al piombo collegati in serie - parallelo in maniera da formare due gruppi in parallelo di 10 elementi in serie. Se ciascun elemento ha la resistenza interna di  $0.5 \ \Omega$ , genera una f.e.m. di  $2.1 \text{ V}$ , ha la capacità di  $50 \text{ Ah}$ , calcolare in quanto tempo avverrà la scarica della batteria se ai morsetti di essa è collegato un resistore costituito da un filo di nichelcromo ( $\rho = 1.02 \ \Omega \cdot \text{mm}^2/\text{m}$ ) della sezione di  $2 \text{ mm}^2$  e della lunghezza di  $50 \text{ m}$ .

La f.e.m. generata vale

$$E = 10 \cdot 2.1 \text{ V} = 21 \text{ V},$$

mentre la resistenza interna della batteria è pari a

$$R_0 = \frac{10 \cdot 0.5}{2} = 2.5 \ \Omega.$$

Il resistore, in effetti, presenta la resistenza

$$R_E = \frac{L}{S} = \frac{1.02 \cdot 50}{2} = 25.5 \quad .$$

Allora, dato che la resistenza totale del circuito è pari a

$$R = R_E + R_0 = 28 \quad ,$$

la corrente che attraversa il circuito vale

$$I = \frac{E}{R} = \frac{21}{28} \text{ A} = 0.75 \text{ A} \quad .$$

Ora, avendo la batteria una capacità doppia rispetto a ciascun elemento

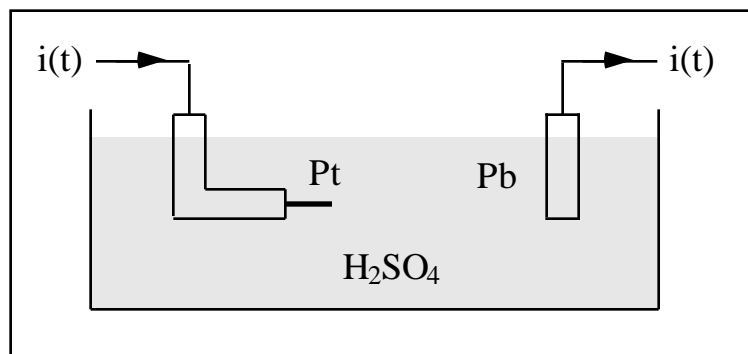
$$Q = 2 \cdot 50 \text{ Ah} = 100 \text{ Ah} \quad ,$$

il tempo in cui avverrà la scarica risulta

$$t = \frac{Q}{I} = \frac{100 \text{ Ah}}{0.75 \text{ A}} = 133 \text{ h} \quad .$$

## 6.9 Interruttore elettrolitico di Wehnelt

Si tratta di una cella elettrolitica costituita da una soluzione di acido solforico, in cui sono immersi un filo di platino circondato da un tubo di porcellana e collegato con il polo positivo del circuito primario, e da una lastra di piombo collegata con il polo negativo.



**Figura 6.22:** interruttore di Wehnelt.

Al passaggio della corrente, l'elettrolisi della soluzione di acido solforico rende disponibile ossigeno, che forma una guaina isolante intorno alla punta di platino, e, pertanto, la corrente si interrompe. Tuttavia, a causa del riscaldamento che la punta

subisce, la guaina rapidamente si dilata e scoppia, ristabilendo il passaggio della corrente, che viene interrotta dalla formazione di una nuova guaina, e così via.

## 6.10 Gruppi di continuità

Negli ospedali, nei centri di elaborazione dati è indispensabile che non si verifichi mai una interruzione, nemmeno di breve durata, dell'alimentazione da parte della rete pubblica (in gergo, si dice che non si devono verificare buchi di tensione). Pensate ad una sala operatoria in cui è vitale che certe apparecchiature funzionino con continuità, oppure ad un elaboratore che, per un certo tempo (magari non breve) deve eseguire una complicata sequenza di operazioni. La nostra esperienza quotidiana suggerisce che, di tanto in tanto, si verificano fortuite (e sgradevoli) interruzioni dell'alimentazione.

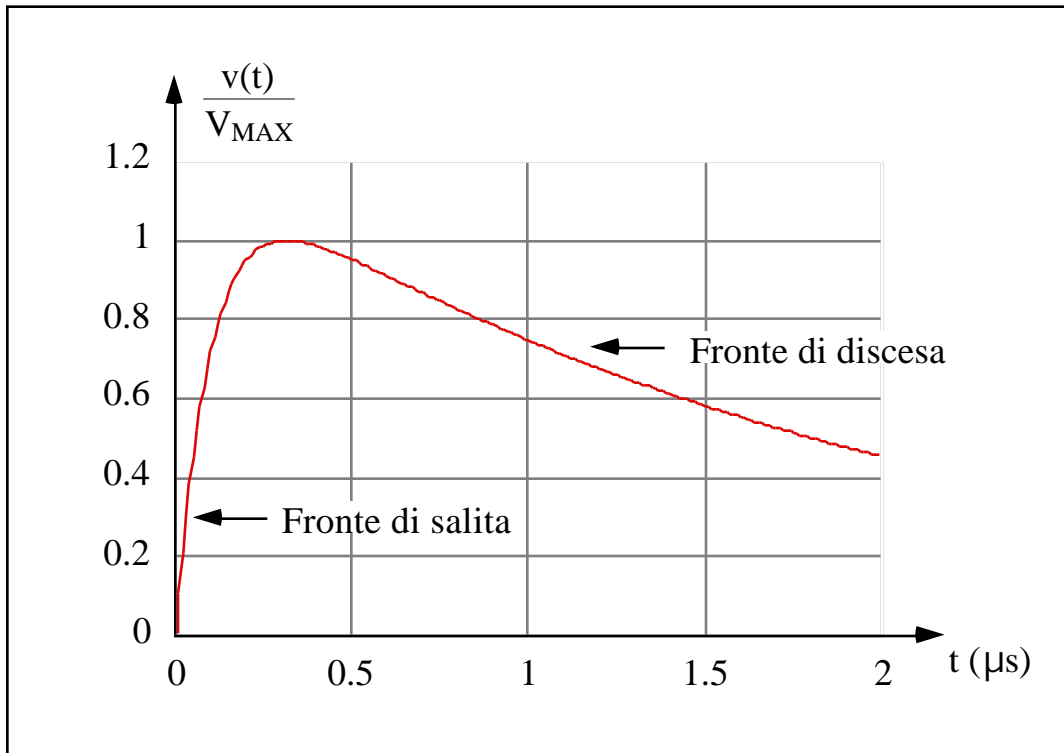
Per sopperire la eventuale mancanza di alimentazione, si usano dei dispositivi, detti gruppi di continuità, che restano inoperosi durante il funzionamento normale, ma intervengono in caso di guasto. Essi vanno dimensionati in base alla potenza che debbono erogare e alla durata del loro intervento, e possono essere divisi in due grosse classi: i gruppi rotanti e quelli statici.

I **gruppi rotanti** sono costituiti da un motore primo (generalmente a scoppio) in grado di azionare un generatore (alternatore) e da un volano per immagazzinare l'energia meccanica. Quando si verifica un'interruzione, il motore comincia a far girare l'alternatore e, quindi, si avrà produzione di energia elettrica. Il loro difetto principale è costituito da un lento avviamento dovuto all'avviamento del motore a scoppio; il principale vantaggio risiede nel fatto che sono in grado di erogare notevoli potenze.

I **gruppi statici** sono, invece, costituiti da una batteria che viene tenuta carica continuamente mediante opportuni trasformatori raddrizzatori, da un dispositivo elettronico, detto inverter, che converte la tensione continua della batteria nella tensione sinusoidale necessaria per sopperire al guasto verificatosi sulla rete, e da un sensore capace di registrare il momento in cui la tensione di rete scende al di sotto di un limite fissato. I tempi di intervento sono dell'ordine dei millisecondi perché per entrare in funzione necessitano solo di una commutazione sulla rete, ma non sono in grado di erogare elevate potenze. Qualora fossero richieste grandi potenze e tempi di intervento molto brevi è ovviamente possibile realizzare dei gruppi misti, composti da un gruppo statico in grado di intervenire rapidamente ed un gruppo rotante che subentra solo quando il motore a scoppio si è portato a regime.

## 6.11 Generatori di tensioni impulsive

Le tensioni ad impulso sono tensioni transitorie unidirezionali che salgono rapidamente da zero a un valore massimo e decrescono, in genere molto più lentamente, verso lo zero, come mostrato in Figura 6.23, in cui si vede che il ‘fronte di salita’ è molto ripido, mentre il ‘fronte di discesa’ è piuttosto lento.



**Figura 6.23:** tipico andamento temporale di una tensione impulsiva.

Un impulso è, dunque, da intendersi come un transitorio aperiodico di tensione (oppure di corrente), applicato intenzionalmente, il quale solitamente cresce rapidamente fino al valore di cresta e, quindi, decresce più lentamente fino ad annullarsi. Un tale impulso, detto ‘ad onda piena’, viene spesso approssimato dalla somma di due esponenziali. Se l’impulso non evolve secondo l’andamento tendenziale di Figura 6.23 fino ad annullarsi, ma è caratterizzato da un brusco crollo della tensione praticamente a zero, sul fronte, sulla cresta o sulla coda, si parla invece di impulso ‘ad onda tronca’.

Queste tensioni sono molto utili per studiare e simulare in laboratorio i fenomeni di scarica atmosferica legati alle fulminazioni, oppure per esaminare gli impulsi legati a manovre di apertura e chiusura degli interruttori sugli impianti, oppure gli impulsi generati da deflagrazioni nucleari.

Un’onda di tensione impulsiva è caratterizzata, anzitutto, dal suo valore massimo (o di cresta)  $V_{MAX}$ , che dipende dalle applicazioni che si vuole prendere in esame, ma che, in ogni caso, varia dalle decine di chilovolt a parecchi megavolt. Gli intervalli temporali di salita e di discesa vengono descritti dalla durata virtuale di fronte  $T_1$  e dalla durata virtuale all’emivalore  $T_2$ , due grandezze rigorosamente definite, per le

prove ad alta tensione, dalla Norma CEI 42 - 4. Ad esempio, la durata virtuale di fronte  $T_1$  di un impulso atmosferico è definita come 1.67 volte l'intervallo di tempo tra gli istanti in cui l'impulso raggiunge il 30% ed il 90% del valore di picco (se sono presenti oscillazioni sul fronte, questi punti devono essere presi sulla curva media tracciata su tali oscillazioni). La durata virtuale all'emivalore  $T_2$  di un impulso atmosferico, invece, è l'intervallo di tempo tra l'origine e l'istante, sul fronte di discesa, in cui la tensione è diminuita a metà del valore di picco.

Valori tipici di queste durate sono riportati nella tabella che segue.

	Impulso atmosferico	Impulso di manovra	NEMP
$T_1$	1.2 $\mu$ s	250 $\mu$ s	5 ns
$T_2$	50 $\mu$ s	2500 $\mu$ s	75 ns

Nella tabella, con riferimento all'impulso di manovra normalizzato, con  $T_1$  si intende il 'tempo alla cresta', definito come intervallo di tempo tra l'origine dell'impulso e l'istante in cui la tensione raggiunge il valore di cresta.

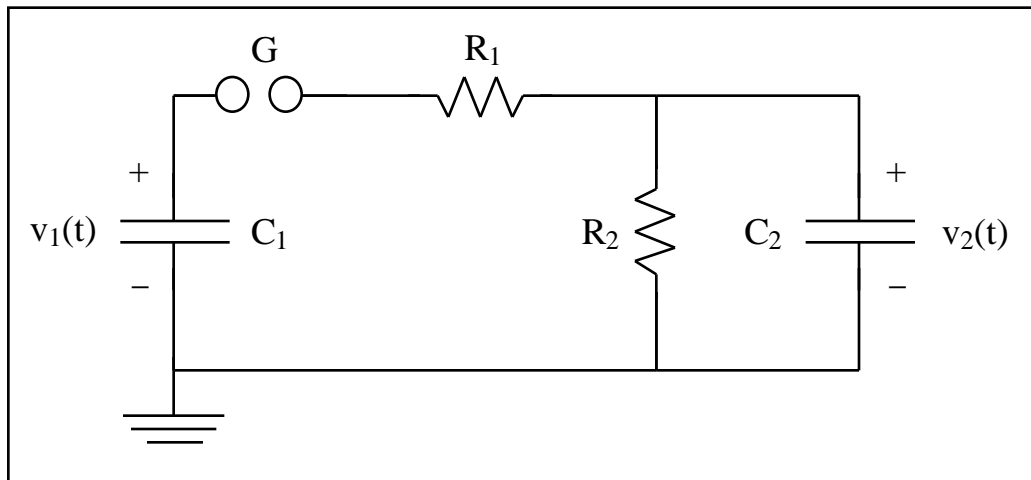
L'impulso NEMP (acronimo di Nuclear ElectroMagnetic Pulse) rappresenta la realizzazione di laboratorio di un impulso di tensione sostenuto da un'onda prodotta da un'esplosione nucleare.

Si tenga, comunque, presente che la determinazione sperimentale di questi parametri non è cosa facile, essendo l'onda di tensione impulsiva mai molto nitida, nel senso che l'inizio dell'onda non è mai netto, il fronte è deformato da oscillazioni parassite, l'istante di massimo non è univocamente definito. La modalità di determinazione del valore massimo dipende, ovviamente, dalla frequenza delle oscillazioni parassite.

I generatori di tensioni impulsive sono richiesti per prove elettriche nelle varie fasi della vita di un materiale e/o componente sia in fase di ricerca e sviluppo, sia per controllare la variazione dei parametri caratteristici durante l'esercizio. La forma d'onda di tensione d'uscita deve essere indipendente dalla corrente erogata e dalla presenza di elementi non lineari; deve, inoltre, essere regolabile con finezza e gradualità per assicurare la necessaria precisione ed evitare sollecitazioni indesiderate.

I generatori di tensioni impulsive sono caratterizzati dalla potenza erogabile, determinata dalla tensione di prova e dalle caratteristiche dell'oggetto in prova (potenza reale oppure apparente richiesta) e che condiziona il dimensionamento del generatore, e dall'impedenza interna, determinata dalle condizioni transitorie; in particolare, per poter limitare le correnti di cortocircuito, essa non deve essere troppo piccola, mentre non può essere troppo elevata a causa delle limitazioni delle correnti di prescarica.

Per comprendere come si possa generare una simile forma d'onda, si consideri il circuito mostrato in Figura 6.24, in cui viene mostrato un generatore impulsivo monostadio.



**Figura 6.24:** generatore impulsivo monostadio.

Lo spinterometro  $G$ , presente nello schema circuitale, è uno strumento costituito da una coppia di elettrodi posti affacciati, a distanza regolare che possono essere di forma diversa, fra i quali si fa scoccare una scintilla; esso serve soltanto ad innescare il fenomeno di scarica del condensatore  $C_1$ , che supponiamo inizialmente caricato per mezzo di un generatore di tensione continua al valore  $V_0$  e, pertanto, disponga di un'energia accumulata pari a

$$U_1(t = 0) = \frac{1}{2} C_1 V_0^2 .$$

L'altro condensatore di capacità  $C_2$ , comprensiva della capacità verso terra dell'oggetto da sottoporre a prova, invece, sia scarico. Si tenga presente che lo spinterometro è uno strumento assai utile e trova spazio in moltissime applicazioni. Ad esempio, serve per produrre scintille in spettroscopia, scintille che oscillano e producono radiazione elettromagnetica (ultravioletta). Viene anche usato per produrre dispositivi di sicurezza (scaricatori) adoperati per evitare le sovratensioni sulle linee di trasporto dell'energia elettrica.

Si verifica agevolmente che la dinamica della tensione  $v_2(t)$  del secondo condensatore è descritta dall'andamento temporale, per  $t > 0$ ,

$$v_2(t) = \frac{V_0}{R_1 C_2} \frac{e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_2 t}}{\lambda_1 - \lambda_2} ,$$

essendo  $\lambda_1$  e  $\lambda_2$  le due soluzioni dell'equazione caratteristica



$$^2 + \left( \frac{1}{R_1 C_1} + \frac{1}{R_1 C_2} + \frac{1}{R_2 C_2} \right) + \frac{1}{R_1 C_1 R_2 C_2} = 0 .$$

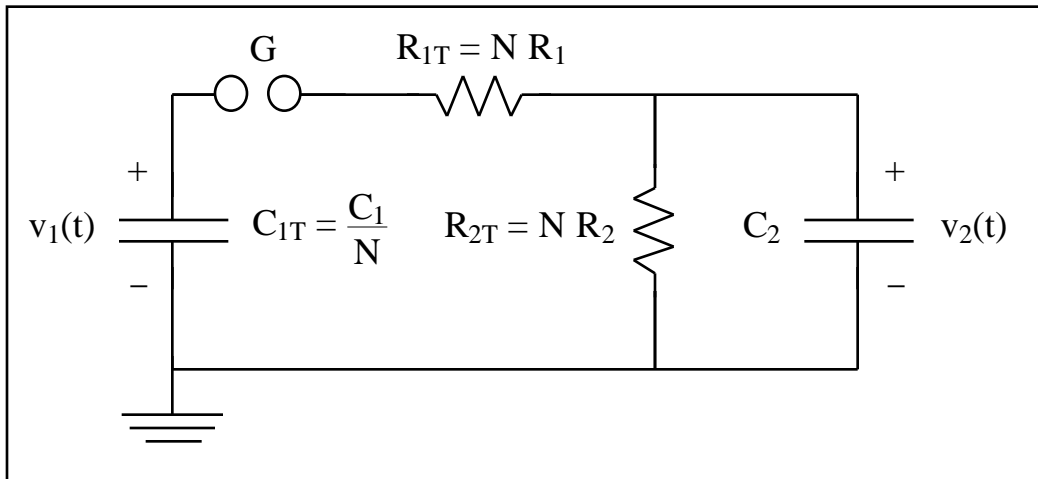
La scelta più opportuna dei parametri del generatore deriva da un compromesso. Tuttavia, se  $R_1 \ll R_2$ , essendo

$$^1 = -\frac{1}{R_2 C_2} \quad \text{e} \quad ^2 = -\frac{1}{R_1} \left( \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2} \right),$$

risulta che le due funzioni esponenziali che descrivono la tensione ai capi del secondo condensatore sono molto diverse, determinando un fronte di salita rapido ed uno di discesa lento. Nella pratica, tuttavia, si sceglie anche  $C_1 \gg C_2$  e non può essere trascurata l'influenza dell'induttanza dei collegamenti e nemmeno quella parassita dei condensatori: queste due induttanze ostacolano la realizzazione di fronti molto ripidi.

Il circuito descritto è limitato in tensione, potendo raggiungere una tensione di esercizio pari circa a 200 kV, a causa dell'aumento delle dimensioni degli elementi circuitali, della nascita di scariche corona durante la fase di carica, della limitazione della tensione continua per la carica di  $C_1$ .

Per superare le limitazioni imposte dai generatori monostadio, vengono utilizzati i generatori impulsivi multistadio, il primo venne proposto da E. Marx nel 1923, che sono costituiti da più stadi collegati da resistenze di opportuno valore. Senza scendere troppo in dettagli costruttivi, si tratta, in ultima analisi, di un certo numero ( $N$ ) di condensatori che vengono, prima, caricati in parallelo e, poi, scaricati in serie su un unico carico attraverso l'innesco contemporaneo di spinterometri. Gli spinterometri devono essere disposti in linea, in modo tale che la radiazione ultravioletta, generata durante la prima scarica, favorisca l'innesco degli altri spinterometri. All'atto dell'innesco, il sistema è equivalente ad un condensatore di capacità  $C_{1T} = C_1/N$ , essendo  $C_1$  la capacità del singolo stadio, caricato ad una aliquota variabile con continuità della tensione nominale del generatore di tensione continua.



**Figura 6.25:** circuito equivalente di un generatore multistadio all'innesco.

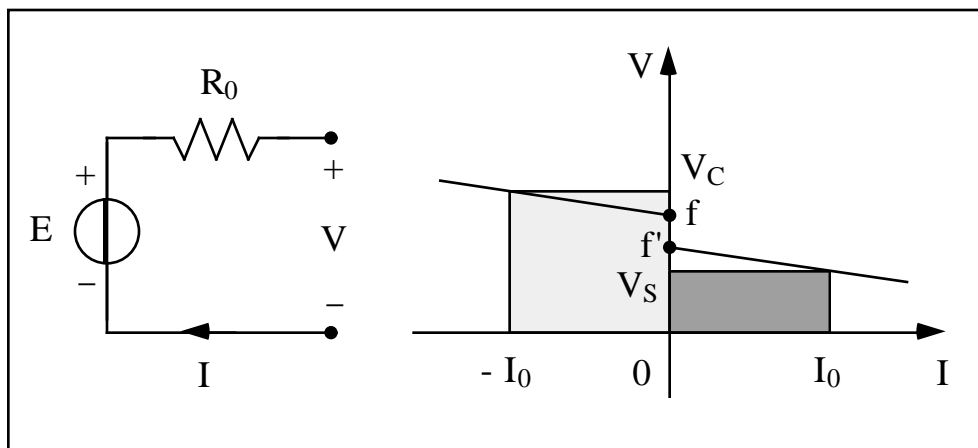
In maniera simile per i due resistori  $R_{1T}$  ed  $R_{2T}$  si deve far riferimento a quelli relativi del singolo stadio  $R_1$  ed  $R_2$ , rispettivamente. Con un generatore multistadio si possono raggiungere anche tensioni di 10 MV.

## Appendice: effetto memoria negli accumulatori

Questa appendice ha lo scopo di illustrarvi, almeno qualitativamente, l'effetto di degradazione nel funzionamento dei normali accumulatori noto più comunemente come 'effetto memoria'.

Come vi è stato anticipato nel paragrafo 6.5, la curva caratteristica di un accumulatore dipende non solo dal suo stato di carica ma anche dalla sua storia, cioè da quante volte ed in quale maniera esso è stato sottoposto a processi di carica e scarica. Il termine memoria, che caratterizza l'effetto, ricorda semplicemente che si tratta di un effetto dinamico. Ai giorni nostri, a causa del forte sviluppo dell'uso dei telefoni cellulari, questo effetto appare quanto mai attuale.

Prima di addentrarci nell'effetto in questione è doveroso fare qualche ulteriore chiarimento sulla curva caratteristica di un accumulatore.



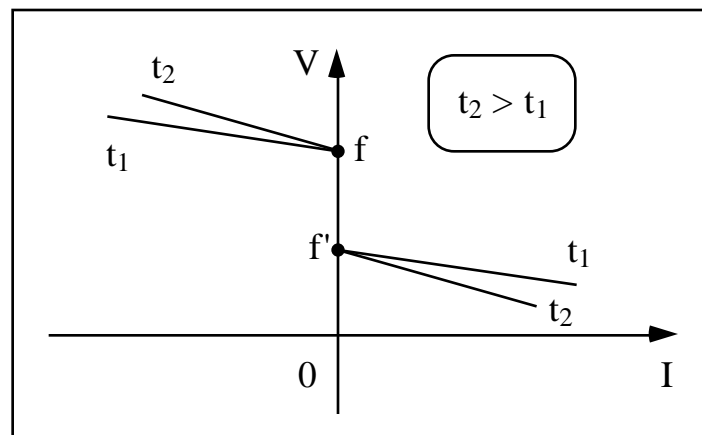
**Figura A.1:** caratteristica reale di un accumulatore

La curva caratteristica che abbiamo riportato nella Figura A.1 si discosta dalla Figura 6.16 per il fatto che le caratteristiche nelle fasi di carica e scarica, che pure hanno la stessa pendenza, non partono dallo stesso punto, cioè non presentano più la stessa tensione a vuoto: ciò è dovuto al diverso valore della tensione che bisogna fornire all'accumulatore per far in modo che la reazione chimica che in essa avviene si inverta. È evidente, a questo punto, che il fenomeno in questione è legato ai processi di carica e scarica dell'accumulatore e, come si suol dire, rappresenta un effetto dinamico, che, a rigore, non andrebbe rappresentato, come fino ad ora abbiamo fatto, in un diagramma statico tensione - corrente. Ciò nondimeno facciamo uno sforzo di immaginazione e cerchiamo di spiegarlo nel piano tensione - corrente, riferendoci alla Figura A.1, in cui le aree tratteggiate indicano rispettivamente le potenze erogate ed assorbite rispettivamente nelle fasi di scarica e carica. Il rendimento in energia,

$$= \frac{W_S}{W_C},$$

è una quantità certamente minore dell'unità, essendo il rapporto tra queste due aree. Esso tende ad uno soltanto se sono verificate contemporaneamente due condizioni: le due rette  $r$  ed  $r'$  devono essere orizzontali, cioè la resistenza interna dell'accumulatore è nulla; deve risultare  $f = f'$ .

L'effetto memoria non è altro che un forte indice di irreversibilità e di degradazione degli accumulatori. Questo effetto, con il susseguirsi di fasi di carica e scarica, deteriora le caratteristiche dell'accumulatore, rendendo la pendenza delle due curve sempre più crescente. In qualche modo è come se la resistenza interna aumentasse in continuazione.



**Figura A.2:** deterioramento dell'accumulatore.

È chiaro allora che il rendimento diventa sempre più piccolo ed, in effetti, è proprio ciò che accade nei telefoni cellulari: occorre sempre più energia per ricaricare l'accumulatore, a fronte di un rilascio energetico sempre più modesto in fase di scarica, cioè la batteria dura di meno.

Quali sono le cause fisiche di questo fenomeno e come si possono ridurre al minimo questi sgradevoli effetti negativi?

La causa ultima è sicuramente da ricercarsi nelle reazioni di ossidazione e di riduzione, che si innescano all'anodo ed al catodo dell'accumulatore e che sono in grado di far saturare, la superficie dell'anodo o del catodo utile alla reazione. Ciò vuol dire che i vari processi elettrochimici accumulano sugli elettrodi dei residui, dovuti al mancato completamento della reazione. Ecco perché, al fine di evitare il verificarsi del fenomeno, o per lo meno per ridurlo drasticamente, si è soliti far scaricare completamente l'accumulatore, prima di ricaricarlo nuovamente. Negli ultimi tempi sono stati introdotti sul mercato dei caricatori che consentono preliminarmente alla fase di carica una fase di scarica completa; di diverso tipo

45 Macchine elettriche statiche

sono, invece, le batterie al litio hanno avuto un grandissimo sviluppo proprio perché, per come vengono progettate e realizzate, risentono poco di questo effetto.