

Scienze chimiche, fisiche e naturali **Scindiamo l'acqua!**

OBIETTIVI 1. Collegare le problematiche studiate con le loro implicazioni nella realtà quotidiana: gli effetti chimici della corrente elettrica.

2. Confrontare, analizzandone i significati, i concetti di temperatura e calore.

CONTENUTI. I principi di elettrodinamica; il concetto di temperatura e calore; i tre principi della termodinamica (ed il grado Kelvin).

METODI ED ATTIVITA'

Risulta didatticamente opportuno inquadrare il tema portante la presente U.D. ovvero: l'**elettrolisi**, in qualità di esperimento di laboratorio tendente ad accertare la basilare costituzione di tutti gli atomi, ovvero: accertare la presenza di particelle cariche.

Inizieremo col definire "l'elettrolisi" come quel complesso di fenomeni che avvengono quando soluzioni di elettroliti (sostanze che si dissociano in ioni) o elettroliti allo stato fuso vengono attraversati dalla corrente elettrica.

Sarà a questo punto utile offrire allo studente un riferimento storico, ricordando che in fisica si definisce **elettrodinamica** quel ramo (ove noi attingiamo con la presente trattazione) che studia i fenomeni che si manifestano in presenza di cariche elettriche in movimento.

I primi esperimenti sul comportamento della corrente elettrica vennero eseguiti dagli scienziati italiani Luigi Galvani ed Alessandro Volta (possibili link con educazione tecnica e storia).

Galvani ottenne infatti la contrazione dei muscoli nelle zampe di una rana applicando ad esse una corrente elettrica. Volta, annunciò, nel 1800, l'invenzione della prima pila elettrica. Altri contributi basilari alla disciplina furono offerti dagli studi dello scienziato danese Hans Christian Oersted, che nel 1819 dimostrò l'esistenza di un campo magnetico intorno ad un filo percorso da corrente elettrica. Nel 1831 Faraday, del quale approfondiremo lo studio nel corso dell'U.D., provò che una corrente che scorre in una bobina può indurre una corrente in una seconda bobina posta in prossimità della precedente.

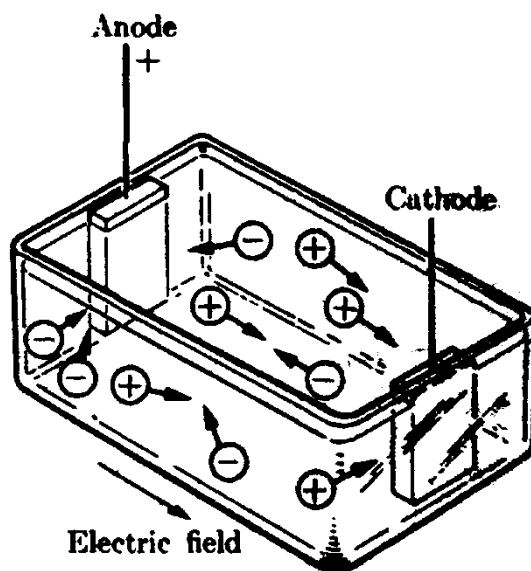
Alla base dei fenomeni elettrolitici, ovvero di scissione ad opera della corrente elettrica, come l'etimo della parola insegna, troviamo comunque e sempre i fenomeni ossido-riduttivi; sarà pertanto opportuno, per una completa comprensione della lezione attuale, averli già chiariti agli studenti (vedi contributo di Novembre).

Proseguiremo, rendendo evidente ai discenti l'importanza di poter disporre di un metodo per misurare il potere ossidante o riducente delle coppie coniugate ossidoriduttive al fine di poter prevedere in quale senso una reazione redox si svolga e quali altre reazioni siano possibili.

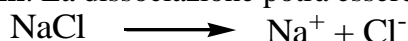
Poiché tale metodo esiste e le sue basi stanno nell'elettrochimica, per completare lo studio in modo armonico, apriremo una parentesi, e tratteremo i fondamenti dell'elettrochimica; solo in un secondo momento, riprenderemo la trattazione dell'argomento su basi termodinamiche. Ciò comporterà un contemporaneo approfondimento delle conoscenze sulle proprietà delle soluzioni delle sostanze ioniche.

Supponiamo di applicare un campo elettrico **E** (abbiamo già chiarito agli studenti il concetto di campo: precedente contributo) ad un sale fuso o ad una soluzione contenente un acido, come ad es. acido cloridrico HCl, od una base forte, come l'idrossido di sodio NaOH, od un sale, come il cloruro di sodio NaCl. Il campo elettrico può essere applicato immergendo nella soluzione due barre o piastre dette **elettrodi**, caricate elettricamente in modo opposto. Osserveremo allora che le cariche elettriche fluiranno, e che certi tipi di atomi carichi si muoveranno verso l'elettrodo

positivo, o **anodo**, ed altri verso quello negativo, o **catodo**. Questo fenomeno suggerisce che le molecole della sostanza disciolta si siano separate (o dissociate) in due tipi di particelle elettricamente cariche, o **ioni**. Alcuni sono carichi positivamente e si muovono nella direzione del campo elettrico; altri sono carichi negativamente e si muovono nella direzione opposta a quella del campo.



Ad esempio, nel caso dell' NaCl , gli ioni del Na si muoveranno verso il catodo e pertanto costituiranno gli ioni positivi, detti **cationi**, mentre gli ioni del Cl andranno verso l'anodo e saranno quindi gli ioni negativi, detti **anioni**. La dissociazione potrà essere descritta nel modo seguente:



Poiché la formula NaCl non mostra alcuna evidente carica elettrica, possiamo assumere che esse siano costituite in egual quantità da cariche positive e negative (neutralità elettrica). Sarà utile precisare che quando l' NaCl si dissocia, le cariche non vengono spartite in parti eguali. Una parte assumerà una carica negativa e l'altra una carica positiva. Ciascuna delle due parti sarà pertanto uno **ione**.

Abbiamo già posto in evidenza agli studenti che tutte le cariche sono multiple di una unità fondamentale di carica: e . Supponiamo ora che gli ioni positivi portino una carica $+ne$ e gli ioni negativi una carica $-ne$, dove n è un numero intero da determinare. Quando gli ioni arrivano agli elettrodi, si neutralizzano, scambiando la loro carica con la carica disponibile agli elettrodi stessi. Generalmente, come abbiamo già avuto modo di evidenziare, ha luogo una serie di reazioni chimiche: le reazioni ossidoriduttive che servono ad evidenziare la natura degli ioni che si muovono verso ciascun elettrodo e di conseguenza le specie chimiche che si sviluppano agli stessi. Generalizzando, possiamo far presente che dopo un certo tempo t , un certo numero N di atomi di ciascun tipo è andato verso ciascun elettrodo. La carica complessiva Q trasferita a ciascun elettrodo è pertanto, in valore assoluto, $Q=Nne$. Poniamo ora che la massa di una molecola sia m , la massa totale M depositata ad ambedue gli elettrodi sarà: $M=Nm$. Dividendo la prima relazione per la seconda, otteniamo: $Q/M=ne/m$

Ricordando che N_A è il numero di Avogadro (il numero di molecole in una mole di qualsiasi sostanza), la massa di una mole della sostanza sarà: $M_A=N_A m$. Pertanto, facendo sostituire avremo:

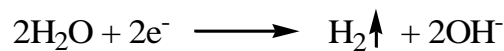
$$\text{eq. 1)} \quad Q/M=ne/m=N_A ne/N_A m=F\eta/M_A$$

Sarà utile definire la quantità $F=N_A e$, come una costante universale detta **costante di Faraday**.

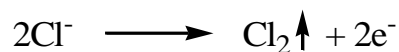
Essa rappresenta la carica di una mole di ioni aventi $n=1$. Il suo valore sperimentale risulta: $F=9,6487 \cdot 10^4 \text{ C mole}^{-1}$; dal valore di questa costante e da quello di e , otteniamo per il numero di Avogadro: $N_A=6,0225 \cdot 10^{23} \text{ mole}^{-1}$

E' utile sottolineare che questo valore è in accordo con altri ottenuti con procedimenti differenti! L'equazione 1) è stata da tempo verificata sperimentalmente e si è trovato che n risulta la carica in valore assoluto degli ioni interessati (carica formale, un tempo detta valenza), gli atomi scambiano una carica pari ad ne , i due ioni sono pertanto tenuti insieme dall'interazione elettrica, detta legame ionico.

A questo punto è necessario contestualizzare il problema con gli studenti, partendo dalla constatazione del fatto che in tutti i processi elettrolitici si consuma energia elettrica per ottenere una trasformazione chimica. Nel caso dell'elettrolisi di un sale fuso, quale il cloruro di sodio, il risultato è un deposito di sodio al catodo ed uno sviluppo di cloro gassoso all'anodo. Cioè, gli ioni dei due segni, giunti in contatto con gli elettrodi di segno opposto, cedendo la loro carica elettrica passano allo stato elementare. Se però l'elettrolisi viene condotta su di una soluzione di cloruro di sodio in acqua, il processo segue un andamento diverso e le reazioni che avvengono all'anodo ed al catodo, usando elettrodi inerti di grafite (due semplici mine infilate in un supporto inerte), sono:



all'anodo:

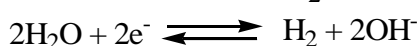
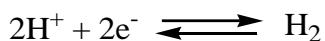
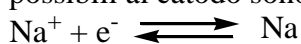


Ci possiamo quindi chiedere: come si spiega questo fenomeno?

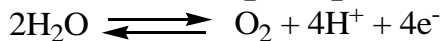
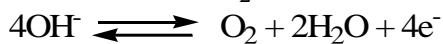
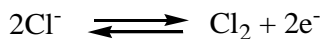
In questo caso, nella cella elettrolitica sono contenuti gli ioni Na^+ e Cl^- , provenienti dal sale, in pratica completamente dissociato, ma sono anche presenti gli ioni H^+ ed OH^- , derivanti dalla debole dissociazione dell'acqua $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$. Occorre evidenziare come questo equilibrio sia spostato a sinistra, ovvero si abbiano pochi ioni H_3O^+ (per la precisione ione idronio).

Abbiamo già detto, e lo ribadiamo, che tutti gli ioni sono attratti dal polo di carica opposta collegato alla sorgente di corrente continua e possono subire trasformazioni agli elettrodi.

Anche le molecole di acqua possono essere trasformate agli elettrodi e per queste molecole si devono considerare due reazioni possibili, una al catodo ed una all'anodo. Pertanto le reazioni possibili al catodo sono tre:

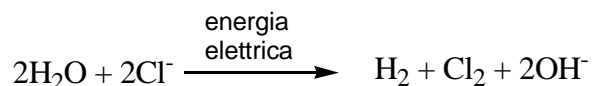


sono tre anche le reazioni possibili all'anodo:



Il processo si sviluppa dando luogo a quelle trasformazioni che richiedono una minor energia, ovvero una minore differenza di potenziale agli elettrodi (approfondimento: inquadramento termodinamico). Le considerazioni su basi energetiche, porterebbero a concludere che, nel caso delle reazioni considerate, all'anodo dovrebbe avvenire la decomposizione dell'acqua con sviluppo di ossigeno. Questo avviene, in realtà con elettrodi di platino, ma non con elettrodi di grafite.

Usando la grafite, possiamo facilmente provarlo (collegheremo le mine, poste in un becher, con i poli di una pila), interviene un fenomeno, detto **sovratensione**, determinato oltre che dalla natura degli elettrodi, anche da altri fattori, quali lo stato fisico dell'elettrodo stesso. Tutto ciò aumenta il potenziale di ossidazione dell'acqua, favorendo, dal punto di vista energetico lo sviluppo di cloro. Come risultato della reazione globale con anodo di grafite abbiamo:



Quando tutti gli ioni cloruro si sono trasformati in cloro, la soluzione conterrà idrossido di sodio, che potrà essere ottenuto, allo stato solido, per evaporazione dell'acqua.

Completeremo la trattazione inquadrando la termodinamica, ovvero la parte della fisica che studia le trasformazioni di calore in lavoro e viceversa, nel contesto, creando utili spunti per collegamenti interdisciplinari con Ed. tecnica.

Lo studio dei fenomeni da questo punto di vista, prevede il riferimento a sistemi macroscopici, caratterizzati da grandezze che ne definiscono lo stato; tali grandezze sono: la massa, il volume, la temperatura, la pressione, la composizione chimica e il contenuto di energia del sistema.

Il **primo principio** stabilisce l'equivalenza fra calore e lavoro meccanico ed introduce un fattore quantitativo, stabilendo che la trasformazione di calore in lavoro e viceversa non può avvenire se non in un rapporto costante indipendentemente dalla natura dei sistemi che prendono parte alla trasformazione e dei dispositivi con cui viene realizzata. Una sua importante conseguenza è il principio di conservazione dell'energia.

Il **secondo principio** può essere enunciato in vari modi; per noi risulta più adatto l'enunciato di Kelvin, secondo cui risulta impossibile realizzare una trasformazione il cui risultato sia unicamente quello di trasformare il calore fornito da una sorgente in un'altra forma di energia.

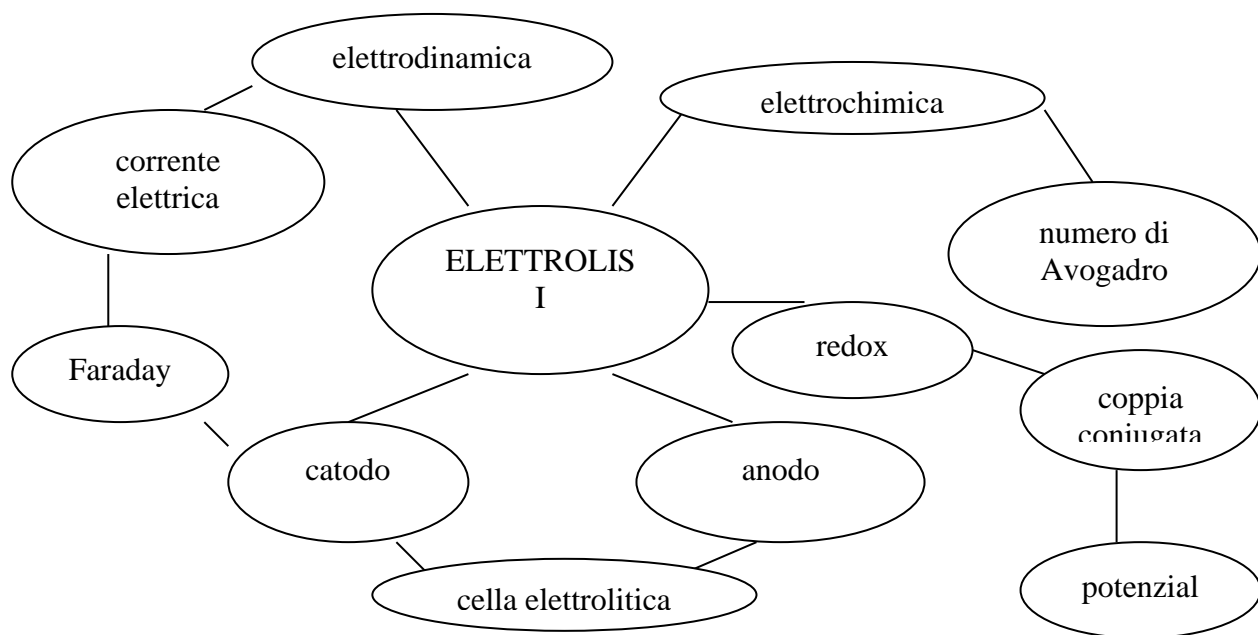
Il **terzo principio** precisa il valore assoluto dell'entropia, grandezza che misura il grado di disordine di un sistema, affermando che l'entropia di una sostanza pura, omogenea, allo stato solido o liquido, è nulla quando la sostanza si trova alla temperatura dello zero assoluto (0 K), zero gradi Kelvin. Evidenzieremo, per concludere, la sostanziale differenza fra temperatura (livello) e calore (energia). La temperatura risulta infatti la grandezza fisica che definisce il livello o intensità del calore posseduto da un corpo., ovvero è l'indice del grado di agitazione termica delle particelle (atomi, molecole, ioni), costituenti un corpo, cioè è direttamente correlata alla velocità, ovvero all'energia cinetica di queste. Ricorderemo che fra due corpi si avrà passaggio di calore solo se le rispettive temperature sono diverse (possibilità plurime di esperienze di laboratorio sulla cessione ed acquisto di calore). L'unità di misura della temperatura nel S.I. è il grado kelvin (K) riferito alla scala assoluta delle temperature. Un'altra unità di misura è il grado Celsius (°C), riferita alla scala Celsius. Per convertire le temperature da una scala all'altra:

$$K = ^\circ\text{C} + 273$$

$$^\circ\text{C} = K - 273$$

VERFICHE

Sostituisci i segmenti con opportune connessioni logiche, dopo aver esaurientemente illustrato i concetti della seguente mappa delle conoscenze:



Patrizia Martelli