

INCONTRO DI STUDIO N. 20

ALESSANDRO VOLTA 1792-1799
DUE SECOLI DOPO

Atti del Convegno Internazionale
15 e 16 Aprile 1999

ESTRATTO

BRUNO MAZZA

TEORIA DELLA PILA VOLTAICA



Istituto Lombardo Accademia di Scienze e Lettere

MILANO
2002

ment des conducteurs différens, sur-tout des con-
 ducteurs métalliques, y compris les pyrites et autres
 minerais, et le charbon de bois, que j'appelle tous con-
 ducteurs vains, ou de 1.^{re} classe. Les conducteurs
 purs, ou de 2.^e classe, sont ceux qui ont une
 puissance au flux électrique. On me demandera que ce
 sera le contraire: il suffit à présent que ce soit un
 fait, et un fait général. Cette induction, que ce soit
 l'attraction, répulsion, ou impulsion, quelque que soit
 l'électricité au inégal tant pour les différens métaux
 que pour les différens conducteurs d'un même métal
 que, si non la direction, au moins la force par
 laquelle est portée la fluide électrique est différente
 à la conduction L s'applique au conducteur B
 et si il s'applique à un autre C. Pour les fois
 donc, que par un ordre de conducteurs il s'en trou-
 vera, ou un de la 1.^{re} classe interposé à deux
 de la 2.^e classe différens entre eux (un ou plusieurs
 corps purs communicants, entre eux qui ne se
 font proprement qu'un, entre deux métaux différens
 comme, par exemple, l'argent et plomb, qui communiquent intimement
 entre eux, ou par le moyen d'autres métaux entre eux),
 on va s'acquiescer un de la 1.^{re} classe interposé
 à deux de la seconde aussi différens entre eux
 C. q. une piece d'argent de cuivre, ou de zinc
 entre eux, ou un corps insensible d'un autre aquiesce
 d'un côté, abstrahant même ^{passage} la communication,
 ou même de l'autre. L'induction par la force
 présente d'un état un constant d'électricité une
 circulation de ce fluide, qui ne cessera qu'en
 rompant le circuit, se rétablira si tôt que le dit circuit
 est tout les fois que le dit circuit sera de nouveau
 complet. ^{qui manières on}
 Ces ^{manières} combinaisons différens
 j'ajoute à les représenter par les figures symboli-
 ques ci-jointes, ou les lettres majuscules désignant
 les différens conducteurs ou degrés de la 1.^{re}

Tav. IX

Cart. Volt. J 34. Squarcio di lettera al prof. Gren sull'elettricità animale. Como, 1 agosto 1796.

TEORIA DELLA PILA VOLTAICA

BRUNO MAZZA (*)

Il metodo termodinamico-chimico (globale) permette di determinare i valori delle forze elettromotrici, quando si conoscano la reazione di catena ed i corrispondenti effetti termodinamici di reazione; ma non dà alcuna indicazione sulla sede della f.e.m. stessa. Questo, della sede della f.e.m., è stato uno dei problemi più dibattuti nella storia dell'elettrochimica.

In questo contributo adotteremo il seguente modo di procedere: dopo aver accennato agli sviluppi storici del problema, vedremo come esso può essere impostato correttamente (in maniera formale), mostrando come in effetti il problema stesso non sia risolvibile né sperimentalmente né teoricamente, in quanto fondato su grandezze non operative, non accessibili all'esperienza, a definizione puramente razionale, e nemmeno, a tutt'oggi, suscettibili di valutazione teorica. Se si seguisse coerentemente la metodologia operativa, tale problema risulterebbe quindi privo di significato fisico.

Sviluppi storici

I due punti di vista che si sono contrapposti storicamente dalla scoperta di Volta sono i seguenti. Secondo un primo punto di vista, di solito attribuito a Volta, ma in realtà sostenuto soprattutto dai "neovol-

(*) Politecnico di Milano. L'articolo è una rielaborazione delle lezioni tenute presso il Politecnico di Milano nell'anno accademico 1966/67, raccolte da Mario Lazzari e Pietro Pedefferri.

tiani" (vedremo che Volta non era così estremista), la sede della f.e.m. sarebbe localizzabile nel contatto intermetallico. Secondo l'altro punto di vista, sostenuto da scienziati illustri come Nernst, Ostwald, ecc., la sede della f.e.m. sarebbe invece localizzabile nei contatti metallo/soluzione elettrolitica. Entrambi questi punti di vista sono concordi nell'attribuire un ruolo secondario al contatto interliquido: vedremo invece che anche il trascurare a priori il contributo di questo contatto non è giustificato.

Illustriamo quali sono stati gli argomenti portati a sostegno dai fautori delle due teorie.

I sostenitori del contributo esclusivo o prevalente del contatto intermetallico alla f.e.m. della pila, poggiano le loro considerazioni sui risultati delle misure del cosiddetto effetto Volta (misure effettuate da Volta stesso e che, indipendentemente dal problema della localizzazione della sede della f.e.m., gli consentirono di realizzare una pila efficiente, atta cioè a fornire una f.e.m. rilevante).

Se consideriamo due conduttori condensati, ad esempio metallici, a contatto, l'esperienza mostra che tra due punti esterni ai conduttori stessi (nel vuoto o nell'aria), ma ad essi contigui (ad una distanza dell'ordine di $10^{-4} \div 10^{-5}$ cm), è rilevabile una differenza di potenziale elettrostatico, che prende il nome di tensione Volta (¹): $V^{*Zn} - V^{*Cu}$ (Fig. 1).

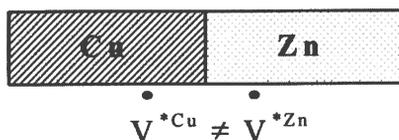


Fig. 1. - Effetto Volta ad un contatto intermetallico

Queste differenze fra i potenziali elettrostatici di superficie dei conduttori a contatto sono accessibili all'esperienza o direttamente

(¹) La comparsa di questo campo elettrostatico nello spazio circostante i conduttori a contatto costituisce appunto l'effetto Volta.

(come operava Volta) mediante elettrometri molto sensibili (elettroscopio condensatore), o indirettamente, in quanto correlate ai lavori di estrazione elettronica, lavori che vengono in gioco nell'effetto fotoelettrico o in quello termoelettronico. La tensione Volta è quindi una grandezza operativa. Essa non dipende dall'estensione e dalla forma del contorno, sia comune, sia non impegnato nel contatto tra i conduttori; cioè è intrinseca della natura dei conduttori a contatto, presi nelle loro attuali condizioni, ivi comprese quelle superficiali, ma non dipende dalle loro caratteristiche geometriche.

Consideriamo la pila Daniell, tra i cui estremi esiste una tensione di 1,1 V, e vediamo i risultati delle misure di effetto Volta ai vari contatti (Fig. 2).

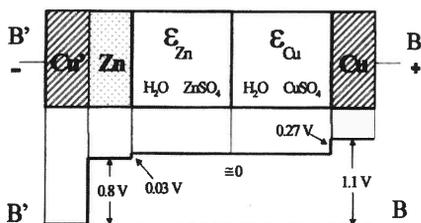


Fig. 2. - Pila Daniell e tensioni Volta ai vari contatti

I potenziali elettrici (in questo caso stiamo considerando quelli di superficie) sono grandezze definite in valore relativo: assumiamo un livello di zero corrispondente ad esempio al potenziale elettrico (di superficie) nel punto B'. In assenza di circolazione di corrente, il potenziale elettrostatico di superficie è uniforme in corrispondenza di ciascuna fase, e presenta dei salti bruschi in corrispondenza dei contatti tra fasi diverse. Assumiamo convenzionalmente come positiva la tensione Volta tra due fasi a contatto quando, procedendo da B' verso B, il potenziale elettrostatico è maggiore per il conduttore che segue, rispetto a quello che precede.

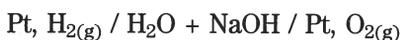
L'entità dei vari contributi è riportata nello schema di Fig. 2: la loro somma corrisponde a 1,1 V, cioè alla f.e.m. della pila. Poiché infatti i conduttori metallici di estremità sono di identica natura e nelle stesse condizioni chimico-fisiche, alla differenza ($V^{B'} - V^B$) tra i potenziali elettrostatici interni a B' e B corrisponde un uguale valore della differenza tra i potenziali elettrostatici di superficie, compensandosi le tensioni di doppio strato al contorno.

Le misure di tensione Volta sono abbastanza agevoli quando i conduttori a contatto sono entrambi metallici, più difficili e incerte invece quando il contatto è tra un metallo e una soluzione o tra due soluzioni elettrolitiche, in relazione al disturbo dato dai vapori emessi da queste ultime.

Attribuendo alle tensioni Volta il carattere di contributo individuale che ciascun contatto porta alla f.e.m. totale della pila, nell'esempio fatto il contributo del contatto intermetallico è predominante: 0,8 V su 1,1. Questo è appunto un argomento portato dai sostenitori della teoria che ritiene localizzabile nel contatto intermetallico la sede della f.e.m. Vediamo subito le obiezioni che sono fatte a questo punto di vista.

Un'obiezione di carattere sperimentale è la seguente: considerando sempre la pila Daniell, se si aggiunge alla soluzione ε_{Cu} del KCN, l'esperienza mostra che la tensione $E_{eq}^{B'B}$ (< 0) aumenta in valore algebrico (diventa sempre meno negativa), fino ad aversi addirittura un'inversione di polarità. Se la sede della f.e.m. è il contatto intermetallico, non si vede come, agendo solo sulla soluzione, si possa alterare la f.e.m. della pila, cambiandone addirittura il segno. Ma vi sono altre argomentazioni di questo tipo.

Consideriamo ad esempio il sistema elettrochimico seguente:



costituito da due elettrodi di Pt platinato a contatto rispettivamente con H_2 e O_2 gassosi alla pressione atmosferica, e da una soluzione acquosa di NaOH (o anche di H_2SO_4 o di Na_2SO_4). L'esperienza mostra che tra i morsetti di questa pila si misura una f.e.m. di 1,23 V nonostante l'assenza di contatti intermetallici.

Ancora, ai morsetti del seguente sistema:



è misurabile una tensione anche di qualche decimo di volt, in dipendenza dai valori di concentrazione delle specie ossidate e ridotte nelle due soluzioni, giocando sui quali si può cambiare valore e segno della f.e.m. Anche in questo caso non vi sono contatti intermetallici.

Tutte queste prove sperimentali mostrano inconfutabilmente che non è in generale sostenibile la tesi dei neovoltiani, di un preponderante contributo del contatto intermetallico.

Illustriamo ora altri argomenti, peraltro non altrettanto validi, portati contro questa tesi.

Il lavoro elettrico erogato da una pila deriva in sostanza da una modificazione chimica risultante subita dalla pila stessa, e corrisponde alla conseguente diminuzione di entalpia libera, cioè a un lavoro di forze chimiche (di affinità termodinamica). Ciascun contatto interfase è sede di processi parziali che danno come risultato la reazione di catena: i lavori chimici individualmente inerenti ai vari contatti si sommano a dare il ΔG della reazione di catena (e corrispondentemente le tensioni elettriche ai contatti, sommate, danno la tensione della pila).

Ora, la circolazione di corrente in conduttori solamente metallici, anche se di diversa natura chimico-fisica, a contatto fra loro, non è accompagnata da modificazione chimica. Si obietta quindi a Volta che motivi energetici portano a escludere che il contatto intermetallico possa essere preso in considerazione come sede della f.e.m. della pila, in quanto a tale contatto non si ha modificazione chimica. Inoltre, una delle leggi enunciate da Volta afferma che condizione necessaria (ma non sufficiente) perché in una catena di conduttori completa e omoterma si manifesti una tensione Volta risultante agli estremi, è che essa comprenda almeno un conduttore di seconda specie (come Volta chiamava i conduttori elettrolitici). Se una catena infatti è interamente metallica e omoterma, la tensione Volta risultante è quella che corrisponde al contatto diretto tra i conduttori estremi. Se questi sono identici, la tensione Volta risultante è nulla.

Ora, tutto ciò venne assunto da Nernst e da altri appunto come argomentazione contro le idee di Volta. Infatti, se è necessaria la presenza nella catena di un conduttore di seconda specie perché possa aversi f.e.m. risultante, la sede di questa sarà da cercarsi proprio ai

contatti metallo/soluzione, gli unici ai quali si ha modificazione chimica, cioè lavoro di forze chimiche, e quindi lavoro elettrico.

Queste elencate sono state le argomentazioni principali a favore dell'uno o dell'altro punto di vista.

Impostazione del problema della sede della f.e.m.

Vediamo ora come si può impostare il problema alla luce dell'introduzione di grandezze termodinamiche quali i potenziali elettrochimici, il che ci permetterà di superare le polemiche dei due punti di vista opposti, mostrando l'indeterminazione del problema stesso.

Da un punto di vista operativo, l'impostazione di Volta (consistente nel ritrovare la f.e.m. della pila come somma delle tensioni Volta ai vari contatti) è ineccepibile.

In realtà, un'indagine sperimentale sulle tensioni Volta di contatto ci riserva però delle delusioni: si ritrovano infatti valori fortemente influenzati, finanche nel segno, dalle alterazioni periferiche dei conduttori a contatto. Cioè, conservando l'identità anche di condizioni superficiali dei conduttori estremi, e quindi fermo restando il valore della tensione Volta tra gli estremi, cioè della f.e.m. della pila, si possono variare in valore e segno le tensioni Volta inerenti ai singoli contatti semplicemente alterando le condizioni superficiali dei vari conduttori intermedi. Tutte le circostanze, anche accidentali, che possono influenzare lo stato superficiale dei conduttori a contatto, influiscono anche sui valori della inerente tensione Volta. Non è quindi possibile assumere la tensione Volta come misura intrinseca del contributo che ciascun contatto porta alla f.e.m. totale. Si potrebbe pensare di avvicinarsi il più possibile alle condizioni di idealità, considerando fasi a struttura ideale, riducendo al minimo le cause di contaminazione periferica, ecc.

Resta però l'obiezione fondamentale che le tensioni Volta in fondo sono tensioni esterne alle fasi a contatto costituenti la pila, mentre i relativi processi hanno luogo all'interno della pila. Sarebbe perciò più logico attribuire il carattere di contributi individuali, portati dai vari contatti alla f.e.m. totale, alle cosiddette tensioni Galvani, cioè alle differenze tra i potenziali elettrostatici macroscopici definibili all'interno delle fasi stesse: $V^{Zn} - V^{Cu}$ (Fig. 3).

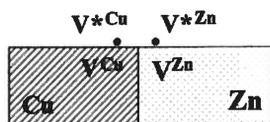


Fig. 3.

Tensione Volta (esterna) e tensione Galvani (interna) ad un contatto intermetallico

La tensione Galvani di contatto è però una grandezza a carattere puramente razionale, non accessibile all'esperienza, e a tutt'oggi neanche valutabile teoricamente. Essa è correlata alla tensione Volta dalla seguente relazione (Fig. 3):

$$V^{Zn} - V^{Cu} = (V^{Zn} - V^{*Zn}) + (V^{*Zn} - V^{*Cu}) + (V^{*Cu} - V^{Cu}).$$

Dei tre termini a secondo membro, solo il secondo è accessibile all'esperienza. Il primo e terzo termine (legati ai doppi strati, necessariamente e spontaneamente conseguenti alla condizione della materia al contorno delle fasi, anche quando le fasi stesse siano a struttura ideale e confinanti con il vuoto, in assenza cioè di ogni causa di contaminazione superficiale) sono invece di entità sconosciuta e non accessibile sperimentalmente.

Quindi un'impostazione del problema dei contributi di contatto basata sulla considerazione delle tensioni Galvani ha significato razionale, ma, purtroppo, non operativo. Il problema resta dunque indeterminato sperimentalmente e, allo stato attuale, nemmeno suscettibile di risoluzione teorica.

Teoria termodinamica (globale) e teoria (analitica) dei contributi di contatto

Abbiamo visto in precedenza che, se consideriamo una coppia di conduttori a contatto α e β , come misura del contributo che il contatto stesso porta alla f.e.m. della pila, si può assumere ad esempio la tensione Volta $V^{\alpha} - V^{\beta}$, grandezza operativa, definita come differenza tra i potenziali elettrostatici in punti esterni ai conduttori stessi, nel vuoto, ma contigui ad essi (ad una distanza di $10^{-4} \div 10^{-5}$ cm). Però questa grandezza dipende (in valore ed anche in segno) dalle alterazioni periferiche, superficiali, dei conduttori a contatto, e inoltre, da un punto di vista razionale, sembra preferibile attribuire il significato di contributo, portato dal contatto stesso alla f.e.m. totale, alla tensione Galvani $V^{\alpha} - V^{\beta}$ cioè alla differenza di potenziale elettrostatico tra punti interni ai conduttori considerati. Vediamo di renderci meglio conto di questo fatto.

Consideriamo la solita pila Daniell (Fig. 4).

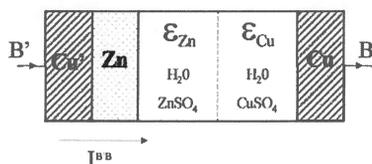
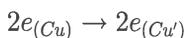
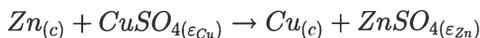


Fig. 4. - Pila Daniell

La circolazione di corrente convenzionale da B' a B entro la catena implica un trasferimento di elettroni da Cu a Cu' :



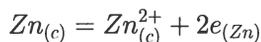
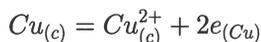
e una modificazione chimica di conversione:



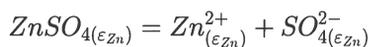
Questa modificazione risultante, che accompagna il trasferimento di carica entro la pila, può essere scissa in processi parziali di due tipi: reazioni omogenee (ad esempio di dissociazione od associazione ionica all'interno di ciascuna fase), e processi di trasferimento di specie cariche ai contatti tra le varie fasi.

In definitiva, la circolazione di corrente convenzionale da B' a B possiamo ritenerla corrispondente allo svolgersi dei seguenti processi:

in ciascun materiale metallico, un processo di dissociazione (od associazione) ionica:

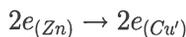


in ciascuna delle fasi elettrolitiche, un processo di dissociazione (od associazione) ionica:

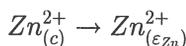


ai diversi contatti interfase, i seguenti processi di trasferimento:

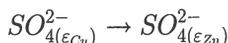
al contatto intermetallico Cu'/Zn:



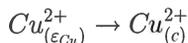
al contatto elettrodico Zn/ ε_{Zn} :



al contatto interliquido (²):



ed infine al contatto elettrodico ε_{Cu}/Cu :



Si può verificare che la somma di queste reazioni parziali dà appunto la modificazione chimica risultante (espressa dall'equazione della reazione di catena), ed il trasferimento di carica convenzionale da B' a B (cioè di elettroni da B a B'). Ammettendo permanentemente verificati gli equilibri di dissociazione (od associazione) ionica, sia nelle fasi metalliche, che in quelle elettrolitiche, al lavoro chimico totale, cioè al ΔG risultante, concorrono soltanto i lavori chimici inerenti ai processi parziali di trasferimento; e corrispondentemente, in condizioni di equilibrio, alla tensione elettrica ai morsetti della pila concorreranno le tensioni Galvani inerenti a ciascun contatto.

Esaminiamo uno qualunque di questi processi di trasferimento, indicando con J la generica specie carica scambiata.

La condizione di equilibrio per il processo di trasferimento della specie J dalla fase α alla fase β è data dall'annullarsi dell'inerente lavoro motore totale, cioè dall'uguaglianza dei potenziali elettrochimici della specie scambiata nelle fasi di partenza e di arrivo:

$$\tilde{\mu}_J^\alpha = \tilde{\mu}_J^\beta$$

Formalmente, definendo (in via puramente razionale), in ciascuna fase, un potenziale elettrostatico macroscopico, questa condizione può essere espressa come segue:

$$\mu_J^\alpha + z_J \mathfrak{S}V^\alpha = \mu_J^\beta + z_J \mathfrak{S}V^\beta$$

(²) Realizzato con un diaframma selettivamente permeabile a SO_4^{2-} .

Quindi la condizione di equilibrio di scambio corrisponde allo stabilirsi, tra le due fasi tra cui avviene lo scambio della specie carica J, di una tensione Galvani pari a:

$$V^\alpha - V^\beta = \frac{\mu_J^\beta - \mu_J^\alpha}{z_J \mathfrak{S}}$$

che bilancia cioè la differenza di potenziale chimico di J nelle fasi stesse.

Se le due fasi α e β , rispetto alla specie scambiata J, hanno una diversa affinità in senso termodinamico chimico, cioè se è diversa l'energia di vincolamento chimico di J nelle due fasi; mettendo le fasi stesse a contatto si tende a produrre un trasferimento, un flusso di J (verso la fase in cui J ha potenziale chimico minore), in cui viene in gioco appunto il lavoro delle forze chimiche, delle forze di affinità. Ma il flusso, il trasferimento di una specie carica determina una separazione di cariche, cioè il manifestarsi di un campo elettrico. Nasce così una tensione Galvani tra le due fasi, che contrasta l'ulteriore flusso di J; la condizione di equilibrio di scambio corrisponde appunto al bilanciamento del lavoro elettrico e di quello chimico.

Quindi all'equilibrio la tensione Galvani di contatto è proprio una misura del corrispondente lavoro chimico; facendo la somma di tutti i lavori chimici inerenti a ciascun contatto, si ha il ΔG della reazione di catena; facendo la somma di tutte le tensioni Galvani, si ha la f.e.m. di pila. È perciò più razionale (in quanto corrispondente all'essenza dei fenomeni che hanno luogo nei sistemi elettrochimici, intervenendo direttamente nei bilanci di tensione elettrica e di lavoro chimico) attribuire il significato di misura del contributo portato da ciascun contatto alla f.e.m. della pila alla rispettiva tensione Galvani, anziché alla tensione Volta (la quale oltre tutto è influenzata da quelle circostanze accidentali cui abbiamo in precedenza accennato). Purtroppo però le tensioni Galvani differiscono dalle tensioni Volta in relazione alle discontinuità del potenziale elettrostatico macroscopico al contorno delle fasi, e queste discontinuità non sono né suscettibili di determinazione sperimentale, né, a tutt'oggi, valutabili teoricamente, in base ad esempio alla conoscenza della struttura dei doppi strati periferici.

Ci troviamo dunque in questa situazione: l'unica grandezza operativa è la tensione Volta di contatto, la quale però è affetta da contributi di carattere spurio e contingente, e non interviene direttamente nei bilanci di lavoro chimico e di tensione elettrica della pila: quindi non sembra soddisfacente attribuire ad essa (tensione Volta) il significato di contributo di contatto alla f.e.m. di pila; la grandezza che effettivamente avrebbe questo significato, la tensione Galvani, non è invece suscettibile di misura sperimentale. Quindi il problema della sede delle f.e.m., impostato in questi termini, risulta non risolvibile; anzi, se l'impossibilità di determinazione sperimentale della tensione Galvani venisse ribadita in linea di principio (e non accettata solo come impossibilità pratica), il concetto stesso di tensione Galvani e il problema della sede della f.e.m. risulterebbero addirittura privi di significato fisico, se, coerentemente con la moderna impostazione operativa della fisica, si attribuisce significato fisico solo alle grandezze suscettibili di misura.

Vediamo ora come questa impostazione permetta anche di riconoscere come inaccettabili alcune argomentazioni che i fautori delle teorie chimiche (di esclusivo contributo dei contatti elettrolici), come Nernst, portavano a sostegno della loro tesi, e contro i sostenitori delle teorie tipo Volta (di un importante contributo del contatto intermetallico).

Attenendoci prima di tutto all'esperienza, questa ci mostra, come si è detto, che vi possono essere f.e.m. rilevanti anche in assenza di contatti intermetallici; o anche che la f.e.m. può essere addirittura invertita come segno, agendo sulla sola soluzione elettrolitica. Queste sono prove inconfutabili che non sempre il contatto intermetallico porta il contributo predominante. Però l'escludere a priori che il contatto intermetallico possa contribuire in modo significativo alla f.e.m. della pila perché non è sede di modificazioni chimiche, è pure ingiustificato.

Nernst ed altri affermavano: al contatto intermetallico non c'è modificazione chimica, non c'è in gioco lavoro di forze chimiche, quindi non ci si può essere neanche lavoro elettrico, non può nascere un contributo alla f.e.m. della pila. Invece abbiamo visto che l'elettrone è una specie chimica come le altre, e quindi il contatto intermetallico è sede di un processo di trasferimento del tutto equivalente a quelli che hanno luogo agli altri contatti. Ad esempio la specie scambiata (elettrone) al contatto tra Zn e Cu possiede nelle due fasi un diverso potenziale chimico: le azioni di vincolamento a breve raggio dell'elettrone

nella fase Cu sono diverse da quelle nella fase Zn. C'è in gioco quindi, nello scambio della specie elettrone fra le due fasi a contatto, un lavoro delle forze chimiche, di affinità, e, in condizioni di equilibrio per il processo di scambio stesso, questo lavoro è bilanciato dal lavoro delle forze elettriche. Dal punto di vista chimico ed energetico non c'è nessuna differenza tra il contatto intermetallico e gli altri contatti.

Vi è da rilevare, a questo proposito, che entrambe le teorie, tipo Volta o tipo Nernst, concordano invece nel ritenere trascurabile il contributo del contatto interliquido. Alla luce della presente impostazione, si vede che a priori non è vero neanche questo (può essere vero al limite in particolari condizioni, ad esempio quando le due soluzioni a contatto siano molto simili quanto a proprietà, concentrazioni, ecc.; ma le tensioni interliquido possono essere anche rilevanti tra soluzioni molto diverse).

Dobbiamo adesso porci due quesiti:

- 1) come mai la modificazione chimica conseguente alla circolazione di corrente si manifesta, viene registrata solo ai contatti elettrolici e non a quello intermetallico? Il motivo non sta in una diversità fra i vari contatti, ma semplicemente nel fatto che la specie scambiata al contatto intermetallico (elettrone) è liberamente mobile nella fase metallica, in cui, viceversa, la specie (ionica) scambiata al contatto elettrolico è priva di mobilità. Quindi, anche se la modificazione chimica risultante di fase (dissoluzione o deposito, cioè perdita o acquisto di atomi da parte del metallo elettrolico) si localizza alla superficie elettrolica, cioè al contatto metallo/soluzione, ciò nonostante la modificazione stessa è la risultante di due scambi: uno elettronico al contatto intermetallico, e uno ionico al contatto elettrolico.
- 2) Abbiamo visto che gli "energetisti" (Nernst, ecc.) adducevano a sostegno della propria tesi (il contatto intermetallico è da scartare come sede di f.e.m.) le stesse leggi di Volta, secondo le quali in una catena omoterma, interamente metallica, coi conduttori di estremità identici, non c'è f.e.m. risultante: per avere f.e.m. risultante occorre (ma non è sufficiente) introdurre un conduttore elettrolitico, cioè un contatto metallo/soluzione. Noi abbiamo messo in luce che non c'è differenza tra il contatto intermetallico e quello elettrolico o interliquido dal punto di vista energetico: perché allora è necessario

un contatto tra un conduttore di prima specie (metallico) ed uno di seconda specie (elettrolitico) per avere una f.e.m. risultante?

Analizziamo dapprima una catena completa, formata solo da conduttori metallici (Fig. 5): a ciascuno dei contatti si ha scambio di elettroni, lavoro di forze di affinità chimica e quindi stabilirsi di una tensione Galvani; ma la tensione risultante è nulla. La ragione sta nel fatto che la specie scambiata ai contatti intermetallici è unica, è sempre l'elettrone, ed i contributi elettrici e chimici portati dai vari contatti sono tali da elidersi, da compensarsi nella catena completa.

Viceversa, l'introduzione di un conduttore elettrolitico può dare



Fig. 5. - Catena completa di soli conduttori metallici

una tensione risultante non nulla per questo motivo: nei conduttori elettrolitici vi sono più tipi di portatori di elettricità (almeno due specie ioniche: positive e negative); tali conduttori rompono perciò la simmetria degli scambi nella catena, nel senso che la specie scambiata ad un contatto può essere diversa da quella scambiata ad un altro contatto. Può quindi venire in gioco un lavoro chimico risultante ed una tensione elettrica risultante.

In conclusione, da un punto di vista energetico, tutti i contatti sono equivalenti: la funzione del conduttore elettrolitico sta solo nella sua possibilità di rompere la simmetria degli scambi nella catena, e quindi di far sì che il risultato globale in una catena completa non sia necessariamente bilanciato, compensato.

Volta e il problema della sede della f.e.m.

Come ultimo punto riguardo al problema della sede della f.e.m., c'è da chiarire che l'atteggiamento di Volta non è così criticabile, come si potrebbe pensare dalla violenza delle polemiche e degli attacchi mossigli dai suoi oppositori. In realtà, l'atteggiamento di Volta è rigorosamente operativo: egli effettuò un'indagine sistematica ai fini di trovare una pila avente la f.e.m. risultante massima assumendo operativamente come indice dell'efficienza dei contatti la tensione Volta ⁽³⁾, e quindi non fu certo per un "fortunato errore", come dice Ostwald, che pervenne alla sua scoperta.

La seguente lettera di Volta illustra chiaramente il suo modo di procedere e la sua concezione dei fenomeni galvanici come fenomeni di contatto, per cui contano tutti i contatti interfase, e non solo il contatto intermetallico (come si credette di capire interpretando troppo superficialmente le sue idee).

Lettera di Volta al prof. Gren ⁽⁴⁾:

"Tutto infine conferma ciò che ho avanzato e provato in mille maniere, cioè: che il combaciamento di conduttori diversi, singolarmente dei conduttori metallici, compresevi le piriti ed altre miniere, e il carbone di legna, che ripongo tutti nella medesima classe dei conduttori metallici, e chiamo conduttori secchi, o di prima classe, il combaciamento, dico, di cotali conduttori tra loro e con altri conduttori umidi, o contenenti qualche umore, che assegno ad una seconda classe, scuote, spinge, incita in qualsiasi modo il fluido elettrico.

Non mi domandate per anco il come ciò segua: basta al presente, che questo sia un fatto, e un fatto generale. Questo incitamento, questa mossa, che vien data al fluido elettrico in virtù di tali combaciamenti, sia attrazione, ripulsione, o impulso qualunque, è differente o ineguale sì per i differenti metalli, che per i differenti conduttori umidi, di maniera che se non la direzione, almeno la forza con cui viene spinto o sollecitato il fluido elettrico è differente qui dove il conduttore A si applica al con-

⁽³⁾ Le denominazioni di tensione Volta e tensione Galvani sono ovviamente posteriori e risalgono alla letteratura tedesca.

⁽⁴⁾ Como 1. VIII.1796, da Opere di A. Volta, Edizione Nazionale, Tomo I, Milano, 1918, pp. 395, 413.

duttore *B*, e là dove si applica a un altro *C*.

Tutte le volte adunque, che in un circolo compito di conduttori se ne trovi od uno della seconda classe interposto a due della prima differenti tra loro ... o reciprocamente uno della prima classe interposto a due della seconda pur diversi tra loro ... in tutti, dico, questi casi si stabilirà, giusta la forza prevalente in un senso o nell'altro, una corrente elettrica. Ecco in che consiste tutto il segreto, tutta la magia del Galvanismo. Ella è semplicemente un'elettricità artificiale che vi gioca mossa dai contatti di conduttori diversi.

Sono questi che propriamente agiscono, i veri motori: né tal virtù compete ai soli metalli, o conduttori di prima classe, come avrebbe forse potuto credersi; ma a tutti generalmente, più o meno, secondo la varia lor natura e bontà, e però in qualche grado anche ai conduttori umidi o di seconda classe.

Attenetevi a questi principi e voi spiegherete tutte le esperienze fatte fin qui... Voi ne inventerete anzi delle nuove e ne predirete il successo, come ho fatt'io, e continuo a fare tutti i giorni; abbandonate questi principi o perdeteli e non troverete più in questo sì vasto campo di sperimenti, che incertezze, contraddizioni, anomalie senza fine, e tutto diverrà un enigma inesplicabile".