

*N*ello sviluppo della scienza si incontrano punti di svolta che segnano l'inizio di nuovi campi di indagine: l'esperienza di Oersted, da cui nasce la problematica dell'elettromagnetismo, l'esperimento di Thomson per la misura del rapporto q/m dei raggi catodici, che segna il punto di partenza per l'indagine sul mondo subatomico, per fare degli esempi.

Anche l'invenzione della pila di Volta, costituisce una svolta estremamente importante. Gli stessi aspetti problematici legati all'interpretazione del fenomeno, sono stati estremamente rilevanti per una chiarificazione di concetti fisici, che oggi sono dati per evidenti, ma non lo erano affatto ai primi dell'Ottocento.

L'importanza sperimentale della pila di Volta è nota e indiscutibile: per la prima volta si ottiene un dispositivo in grado di produrre corrente continua con un valore costante nel tempo: senza questa acquisizione non sarebbero neppure ipotizzabili gli sviluppi degli studi dei fenomeni elettrici (si pensi alle leggi di Ohm, o allo stesso esperimento di Oersted prima citato).

La problematica teorica che suscita l'esperimento di Volta è altrettanto interessante, anche se per comprenderla dobbiamo fare uno sforzo di immedesimazione nelle condizioni storiche. Oggi sappiamo che una forza conservativa da sola non può produrre lavoro su una linea chiusa. In particolare ciò vale per la forza elettrostatica, che quindi non può da sola sostenere una corrente in un circuito.

Dobbiamo però tener presente che all'inizio dell'Ottocento il concetto generale di energia, e quello di energia potenziale legato al concetto di forza conservativa, non erano acquisiti: la legge di conservazione dell'energia compare solo alla metà dell'Ottocento.

Il problema dell'interpretazione teorica del funzionamento della pila si presentava quindi in modo tutt'altro che banale, e consisteva nella ricerca di fenomeni in grado di fornire energia, in grado di produrre in modo continuo lavoro; non a caso veniva usato per tale energia il termine "forza elettromotrice" che, già di per sé, indica la poca chiarezza nella distinzione fra i concetti di forza e di energia.

Ci sembra quindi interessante proporre una ricostruzione storica del dibattito che ha portato al chiarimento del concetto di forza elettromotrice, anche perché tale dibattito è strettamente connesso con la progressiva conquista di un corretto significato fisico del concetto di energia.

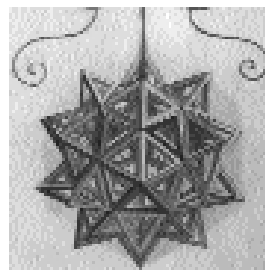
IL DIBATTITO SULLA FORZA ELETTROMOTRICE DELLA PILA DI VOLTA

di Paolo Marazzini*

L'imminenza del bicentenario dell'invenzione della pila di Volta costituisce l'occasione non solo per rendere omaggio al grande scienziato, ma anche per ripercorrere una problematica interpretativa tutt'altro che banale.

Il presente articolo ripropone nelle sue linee essenziali il dibattito che, nella prima metà dell'Ottocento, si sviluppò intorno ai principi fisico-chimici capaci di interpretare il funzionamento del generatore voltaico di elettricità: la pila.

Si parte da una indagine storica necessariamente sintetica del problema per arrivare all'interpretazione moderna della forza elettromotrice agente nella pila mettendo in evidenza ciò che ancora oggi rimane valido delle straordinarie intuizioni di Volta



La pila di Volta

«DOPO UN LUNGO SILENZIO, DI CUI NON CERCHERÒ DI SCUSARMI, HO IL PIACERE DI COMUNICARVI, SIGNORE, E, PER VOSTRO MEZZO, DI COMUNICARE ALLA SOCIETÀ REALE ALCUNI STUPENDI RISULTATI AI QUALI SONO ARRIVATO, PERSEGUENDO LE MIE ESPERIENZE SULL'ELETTRICITÀ ECCITATA DAL SEMPLICE MUTUO CONTATTO DI METALLI DI DIFFERENTI SPECIE, E DAL CONTATTO DI ALTRI CONDUTTORI, DIFFERENTI ANCH'ESSI FRA LORO, SIA LIQUIDI, SIA CONTENENTI QUALCHE UMORE AL QUALE ESSI PROPRIAMENTE DEBONO IL LORO POTERE CONDUTTIVO. IL PRINCIPALE DI QUESTI RISULTATI, E CHE COMPRENDE PRESSO A POCO TUTTI GLI ALTRI, È LA COSTRUZIONE DI UN APPARECCHIO CHE PER GLI EFFETTI, CIÒ PER LA COMMOZIONE CHE È CAPACE DI FAR RISENTIRE NELLE BRACCIA, ECC., RASSOMIGLIA ALLE BOTTIGLIE DI LEIDA E MEGLIO ANCORA ALLE BATTERIE ELETTRICHE DEBOLMENTE CARICATE, CHE AGISCONO PERÒ SENZA POSA, OSSIA LA CUI CARICA, DOPO CIASCUNA ESPLOSIONE, SI RISTABILISCE DA SÉ STESSA, IN UNA PAROLA, CHE FRUISCE DI UNA CARICA INDEFETTIBILE, D'UN'AZIONE, O IMPULSO PERPETUO SUL FLUIDO ELETTRICO; MA CHE D'ALTRA PARTE NE DIFFERISCE ESSENZIALMENTE, SIA PER QUEST'AZIONE CONTINUA CHE GLI È PROPRIA, SIA PERCHÉ, INVECE DI CONSISTERE, COME LE BOTTIGLIE E LE BATTERIE ELETTRICHE ORDINARIE, IN UNA O PIÙ LAMINE ISOLANTI, IN STRATI SOTTILI DI QUEI CORPI REPUTATI ESSERE I

SOLI *ELETTRICI*, ARMATE DI CONDUTTORI O CORPI COSÌ DETTI *NON ELETTRICI*, QUESTO NUOVO APPARECCHIO È FORMATO UNICAMENTE DI PARECCHI DI QUEST'ULTIMI CORPI, SCELTI ANCHE TRA I MIGLIORI CONDUTTORI, E PERCIÒ I PIÙ LONTANI, SECONDO QUANTO SI È SEMPRE CREDUTO, DALLA NATURA ELETTRICA. SÌ, L'APPARECCHIO DI CUI VI PARLO E CHE SENZA DUBBIO VI MERAVIGLIERÀ, NON È CHE L'INSIEME DI UN NUMERO DI BUONI CONDUTTORI DI DIFFERENTE SPECIE, DISPOSTI IN MODO PARTICOLARE, 30, 40, 60 PEZZI, O PIÙ, DI RAME, O MEGLIO D'ARGENTO, APPLICATI CIASCUNO A UN PEZZO DI STAGNO, O, CIÒ CHE È MOLTO MEGLIO, DI ZINCO, E UN NUMERO UGUALE DI STRATI D'ACQUA, O DI QUALCHE ALTRO UMORE CHE SIA MIGLIOR CONDUTTORE DELL'ACQUA SEMPLICE, COME L'ACQUA SALATA, LA LISCIVA, ECC., O DEI PEZZI DI CARTONE, DI PELLE, ECC., BENE IMBEVUTI DI QUESTI UMORI: DI TALI STRATI INTERPOSTI A OGNI COPPIA O COMBINAZIONE DI DUE METALLI DIFFERENTI, UNA TALE SERIE ALTERNATA, E SEMPRE NEL MEDESIMO ORDINE DI QUESTI TRE PEZZI CONDUTTORI, ECCO TUTTO CIÒ CHE COSTITUISCE IL MIO NUOVO STRUMENTO.»¹



Esemplare del primo modello di pila voltaica (Tempio Voltaico, Cuneo)

Nella lunga memoria dalla quale è tratto questo passo, Volta comunica al presidente della *Royal Society*, Joseph Banks, la descrizione della pila e i suoi principali effetti.

Quest'invenzione, nell'ambito delle ricerche chimico-fisiche dei primi decenni dell'Ottocento, svolse un ruolo di importanza capitale. Infatti, in un'epoca nella quale gli unici generatori di elettricità erano le macchine elettrostatiche, realizzate con sfere o dischi di vetro opportunamente strofinati, e in grado di fornire scariche elettriche, talvolta intense, ma sempre di breve durata, la pila di Volta e le successive modifiche che di essa furono rapidamente fatte, mettevano a disposizione dei fisici e dei chimici dell'epoca una sorgente

capace di fornire flussi di elettricità di valore variabile a seconda delle esigenze sperimentali e abbastanza costanti **1** nel tempo; con questa invenzione perciò si ampliavano enormemente le possibilità di indagare le proprietà elettriche dei corpi e, soprattutto, la loro struttura microscopica attraverso lo studio dei processi di decomposizione chimica.

Così si legge nelle *Memorie dell'Istituto Nazionale Italiano*, pubblicate nel 1806:

«NON SIA DISDETTO D'INSERIR PURE FRA QUESTI ESTRATTI QUELLO DI UNA NOBIL MEMORIA CHIMICA [DI BRUGNATELLI] [...]. AVVOLGESI ESSA INTORNO A UN ARGOMENTO CHE SOPRA FORSE OGNI ALTRO A' DI

1 La pila depolarizzata di Daniell, che assicurava flussi di elettricità effettivamente costanti nel tempo, è del 1836. Cfr. F. Daniell, *On voltaic combinations*, in *Philosophical Transactions*, 1836, Parte I, pp.107-124.

NOSTRI TIENE RIVOLTA VERSO DI SÈ L'INDUSTRIA DE' FISICI E DE' CHIMICI COMMOSSI E ACCESI, E A FIN DI USARE UN TRASLATO CHE IN QUESTO INCONTRO APPENA È TALE, ELETTRIZZATI PER COSÌ DIRE DALLE SCOPERTE IMMORTALI DI GALVANI E DI VOLTA. FRA ESSA QUELLA DEL PILIERE D'INVENZIONE DI QUEST'ULTIMO È STATA ACCOLTA CON UN ENTUSIASMO DI CUI IN NIUNA FORSE DELLE SUE EPOCHE LO STUDIO DELLA NATURA NON CI PRESENTA UN ESEMPIO UGUALE.

BASTI IL DIRE CHE TANTI SONO ENTRATI NELLA CARRIERA SCHIUSA LORO D'INNANZI DA QUESTO STRUMENTO, E LO STUDIO NE FERVE A UN SEGNO PER TUTTA EUROPA, CHE LA COPIA DE' MATERIALI RACCOLTI NEL BREVE GIRO DI POCHI ANNI HA MESSO IN ISTATO UN VALOROSO E ZELANTE FRANZESE DI TESSERNE E PUBBLICARNE LA STORIA.»²

E ancora nel 1826, l'inglese Davy (qui dunque non possiamo pensare a esagerazioni dettate da campanilismo) scriveva:

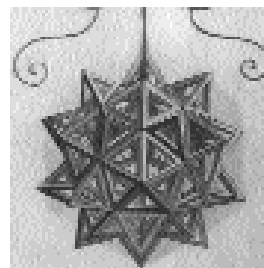
«COME VI SONO STORICI DELLA CHIMICA E DELL'ASTRONOMIA CHE DATANO L'ORIGINE DI QUESTE SCIENZE DAI TEMPI ANTIDILUVIANI, COSÌ NON CI SONO PERSONE COMPETENTI CHE IMMAGINANO L'ORIGINE DELLA SCIENZA ELETTROCHIMICA PRIMA DELLA SCOPERTA DELLA PILA DI VOLTA.»³

La pila di Volta tuttavia si calò nel quadro delle conoscenze dell'epoca non come tessera di un mosaico incompleto ma come *elemento generatore di dibattiti teorici e di problemi sperimentali*.

Sul piano teorico: alimentava il già vivo dibattito sulla identità di natura dell'elettricità statica e animale (sviluppatosi dopo le osservazioni e le interpretazioni del Galvani) aggiungendo l'ulteriore problema dell'identità fra elettricità statica e voltaica; dava luogo a un dibattito serrato, che si protrasse per quasi mezzo secolo, sulla causa che nella pila è in grado di generare il flusso di elettricità, cioè sull'origine fisica della sua *forza elettromotrice*.

Sul piano sperimentale: il suo inserimento nel circuito elettrico costituiva di per se stesso una causa di perturbazione della corrente di elettricità fluente in esso che complicò notevolmente il cammino teorico-sperimentale verso il riconoscimento delle leggi della conduzione.

In questo intervento, necessariamente breve, sulla pila di Volta intendiamo illustrare le tappe fondamentali del dibattito sulla forza elettromotrice e, successivamente, rivisitare il problema della forza elettromotrice della pila alla luce della moderna teoria elettronica dei metalli.



¹A. Volta, *Sull'elettricità eccitata dal semplice contatto di sostanze conduttive di diversa natura* (1800), in M. Gliozzi (a cura di), *Opere di Volta*, UTET, Torino 1973, pp. 514-515.

²*Memorie dell'Istituto Nazionale Italiano*, 1806, p. LIV.

³H. Davy, *On the relation of electrical and chemical changes*, in *Philosophical Transactions*, 1826, Parte II, p. 384.

Il principio generatore dell'elettricità nella pila di Volta: teoria del contatto e teoria chimica

Gli esperimenti che, a partire dal 1792, Volta aveva condotto per sottoporre a verifica sperimentale le ipotesi di Galvani sul fluido animale e tutti quelli realizzati poi per combattere l'ipotesi medesima, l'avevano progressivamente convinto che nel contatto di due metalli diversi doveva risiedere la causa prima della generazione del "fluido galvanico" che altro non era che il comune "fluido elettrico".

Determinanti in proposito furono gli esperimenti eseguiti da Volta con il suo elettroscopio condensatore. Essi consistevano essenzialmente nel porre a contatto fra loro due piatti, uno di rame e uno di zinco, sostenuti con manici isolanti, nel separarli, e nel toccare poi con il piatto di zinco la piastra superiore dell'elettroscopio. Ripetendo più volte questa operazione e allontanando poi la piastra superiore dell'elettroscopio dalla inferiore le foglie dell'elettroscopio deviano denunciando che una certa quantità di carica elettrica, evidentemente generata nel contatto fra le piastre di rame e zinco, è stata trasferita all'elettroscopio.

A partire da questi esperimenti e da altri che coinvolgevano anche i conduttori liquidi, così concludeva Volta ②:

② Per la lettura del passo che segue, ricordiamo che, secondo Volta, i conduttori di prima classe sono quelli metallici mentre quelli di seconda classe sono le soluzioni acide, basiche o saline.

«È DUNQUE DIMOSTRATO DIRETTAMENTE CHE TUTTI I CONDUTTORI SONO ANCHE *MOTORI* DI ELETTRICITÀ NEL MUTUO LORO COMBACIAMENTO: CHE PIÙ DEGLI ALTRI E IN 1° GRADO LO SONO I METALLI MOLTO DIVERSI, COME ARGENTO E STAGNO, FERRO E ZINCO, E MASSIME ARGENTO E ZINCO: CHE IN 2° GRADO, CIÒ È MENO, MA SUFFICIENTEMENTE ANCORA LO SONO TUTTI I METALLI, QUALI PIÙ QUALI MENO, AFFRONTANDO ALTRI CONDUTTORI NON METALLICI, O DI 2^A CLASSE, E DIVERSAMENTE SECONDO È DIVERSO L'UMORE ONDE SON QUESTI INTRISI: CHE MENO ANCORA, CIÒ È IN 3° GRADO, RIESCONO I CONDUTTORI DI QUESTA CLASSE TRA LORO, A NORMA ESSI PURE DELLA LORO DIVERSITÀ: CHE QUALCHE COSA FINALMENTE MA BEN POCO, FANNO NEL LORO MUTUO CONTATTO DUE CONDUTTORI SIA DELLA 1^A, SIA DELLA 2^A CLASSE, DELL'ISTESSA SPECIE, COME ARGENTO E ARGENTO, OTTONE E OTTONE, CARTONE E CARTONE, LEGNO E LEGNO DELL'ISTESSA QUALITÀ, ECC. I QUALI CORPI OMOGENEI IO COLLOCO NEL 4° ED ULTIMO GRADO, RIFLETTENDO NEL TEMPO STESSO, CHE QUEL POCO CHE FANNO È PROBABILMENTE DOVUTO A QUALCHE IMPERCETTIBILE DIFFERENZA CHE TROVASI FRA ESSI, NELLE SUPERFICIE CIÒ È CHE SI AFFACCIANO.»⁴

Diventava perciò quasi naturale per lui identificare la causa che genera lo stato elettrico nel contatto bimetallico con la causa che genera il flusso di elettricità prodotto in una pila e, infatti, come vedremo fra poco, la struttura fisica del generatore voltaico è strettamente condizionata da questa convinzione.



Volta presenta la pila a Napoleone Bonaparte

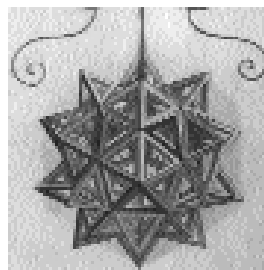
Nella lettera con la quale annuncia la sua invenzione Volta sembra preoccuparsi quasi esclusivamente di descrivere in dettaglio la struttura del suo “organo elettrico artificiale” e gli effetti da esso prodotti; i cenni alla causa che genera l’elettricità sono pochi e poco sottolineati, dal momento che essa doveva apparirgli del tutto ovvia e completamente provata. Dopo le prime critiche a tale impostazione (ne vedremo i motivi fra un momento) egli si vedrà però obbligato a sostenere esplicitamente la sua tesi e lo farà con affermazioni perentorie di questo tipo:

«TENGO IO DUNQUE PER SICURO CHE NELLE RIFERITE SPERIEENZE, ED ALTRE ANALOGHE, L’AZIONE SUL FLUIDO ELETTRICO SI ESERCITI NEL MUTUO CONTATTO DI METALLI DIVERSI E NON, COME ALTRI HA CREDUTO, O CREDONO PUR ANCORÀ, NEL CONTATTO DI QUESTO O QUEL METALLO CON QUESTO O QUEL CONDUTTORE.[...].

OR DUNQUE TUTTE QUESTE SPERIEENZE, IN CUI NON INTERVIENE ALCUN CORPO UMIDO, E IL CONTATTO SI FA SOLO TRA METALLO E METALLO, DIMOSTRANO AD EVIDENZA CHE LA MOSSA AL FLUIDO ELETTRICO VIENE DATA DA TALE MUTUO CONTATTO DI METALLI DIVERSI.»⁵

Subito dopo, quasi per replicare ad una prevedibile obiezione, aggiunge:

«MA, E QUANDO QUESTO O QUEL METALLO TOCCA O COMBACIA UN CONDUTTORE UMIDO, NON VIENE ANCHE PER TALE CONTATTO DATA ALCUNA SPINTA AL FLUIDO ELETTRICO? SI VERAMENTE [...] MA COSÌ POCO, TRATTANDOSI DI ACQUA, SIA SEMPLICE SIA IMPREGNATA DI DIVERSI SALI [...] CHE GENERALMENTE NON È TALE AZIONE DA PARAGONARSI PER ALCUN CONTO A QUELLA CHE DISPIEGASI TRA DUE METALLI ASSAI DIVERSI, COME ZINCO E ARGENTO.»⁶



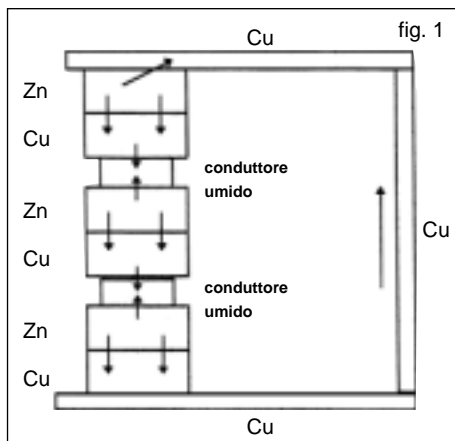
⁴A. Volta, *L’elettroscopio condensatore in una lettera a Lorenzo Mascheroni* (1799), in M. Gliozzi (a cura di), *Opere di Volta*, UTET, Torino 1973, p. 511.

⁵A. Volta, *Memoria del Prof. A. Volta sull’identità del fluido elettrico col fluido galvanico* (1801), in M. Gliozzi (a cura di), *Opere di Volta*, UTET, Torino 1973, p. 545.

⁶Id., p. 546.

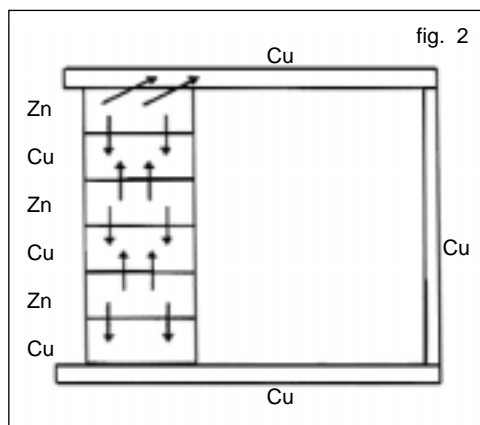
Il processo che, secondo Volta, determina il flusso di elettricità in un circuito voltaico, nel quale il generatore è costituito da una coppia rame-argento, può essere schematizzato come nella figura 1.

Le frecce, sempre orientate arbitrariamente dallo Zinco al Rame, evidenziano con il loro verso quello



del moto del "fluido elettrico" che si produce a seguito del contatto fra i due metalli e con la loro diversa lunghezza la diversa quantità di fluido messo in movimento. La quantità di fluido che va dai metalli al conduttore umido è ritenuta molto piccola rispetto alla quantità di fluido che va dallo zinco al rame e ciò consente di spezzare la simmetria delle azioni contrapposte che, in una pila costituita da soli metalli, impedirebbe il flusso di elettricità (figura 2).

Subito dopo la comunicazione di Volta del 1800 inizia un'intensa attività sperimentale e teorica tesa a supportare l'interpretazione di Volta o a confutarla. In Inghilterra infatti, sempre nel 1800, viene proposta una teoria alternativa a quella del contatto, secondo la quale la causa dell'elettricità prodotta dalla pila va ricercata nelle azioni chimiche che si producono fra i metalli e il liquido in cui sono immersi.




«APPARE DAI FATTI PRECEDENTI CHE LA PILA GALVANICA DI VOLTA AGISCE SOLO QUANDO LA SOSTANZA CONDUTTRICE FRA LE PIASTRE È IN GRADO DI OSSIDARE LO ZINCO; E CHE QUANTO PIÙ GRANDE È LA QUANTITÀ DI OSSIGENO CHE ENTRA IN COMBINAZIONE CON LO ZINCO IN UN DATO TEMPO, TANTO PIÙ GRANDE È LA POTENZA DELLA PILA. SEMBRA PERCIÒ RAGIONEVOLE CONCLUDERE, SEBBENE ALLO STATO ATTUALE DEI FATTI NON SI POSSA SPIEGARE L'ESATTA MODALITÀ DEL FENOMENO, CHE L'OSSIDAZIONE DELLO ZINCO NELLA PILA E I MUTAMENTI CHIMICI AD ESSA CONNESSI SIANO IN QUALCHE MODO LA CAUSA DEGLI EFFETTI ELETTRICI CHE ESSA PRODUCE.»⁷

Un lavoro di Nicholson dello stesso anno rafforza questa ipotesi. In questo lavoro viene comunicata l'avvenuta separazione dell'acqua in idrogeno e ossigeno e, per quanto riguarda appunto l'azione elettromotrice della pila che, in qualche misura, poteva creare dubbi sull'interpretazione voltaica, così si legge:

«IO MI DEVO TUTTAVIA MERAVIGLIARE CHE VOLTA NELLE NUMEROSE OSSERVAZIONI CONTENUTE NEL SUO TRATTATO NON ABBA PRESO IN ALCUNA CONSIDERAZIONE LE MANIFESTAZIONI CHIMICHE DEL GALVANISMO SULLE QUALI FABBRONI HA INSISTITO COSÌ FORTEMENTE.»⁸


Il dibattito fra le due teorie

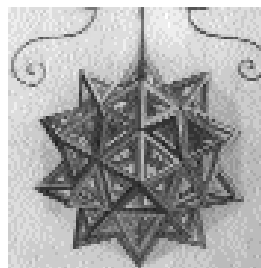
Il dibattito sulle due teorie contrapposte, quella fondata sul contatto fra metalli diversi e quella fondata sugli effetti chimici che si producono fra i metalli e l'elettrolita contenuto nella pila, si sviluppò con notevole vivacità fino agli anni quaranta dell'Ottocento. La teoria voltaica fu difesa, almeno fino agli anni venti, dai fisici francesi  e trovò un consistente supporto sperimentale nelle pile "a secco" realizzate da Zamboni nel 1812.

Così si legge, ad esempio, in un lavoro di rassegna del 1815 pubblicato sugli *Annalen*:

«SECONDO LA TEORIA DEL VOLTA, NELLE USUALI PILE COSTITUITE DA DUE METALLI E UN MEZZO UMIDO, L'ELETTRICITÀ CHE SI MANIFESTA VIENE PRODOTTA SOLO DAI METALLI MEDIANTE IL LORO RECIPROCO CONTATTO E IL MEZZO UMIDO SERVE SOLO COME CONDUTTORE E TRASFERITORE DELL'ELETTRICITÀ DA UNA PIASTRA ALL'ALTRA. SI TROVI PERCIÒ UN CORPO COMPLETAMENTE SECCO CHE RISPETTO A ENTRAMBI I METALLI AGISCA ALTRETTANTO EFFICACEMENTE NON COME PRODUTTORE MA SEMPLICEMENTE COME TRASFERITORE DI ELETTRICITÀ, COSÌ SI DOVREBBE CON ESSO REALIZZARE UNA PILA COMPLETAMENTE SECCA CHE MANIFESTA UN'AZIONE ELETTRICA, NELLA QUALE TUTTAVIA NON SI PRODUCE FRA LE PLACCHE METALLICHE E IL TERZO CORPO ALCUNA AZIONE CHIMICA, ALCUNA SEPARAZIONE E OSSIDAZIONE [...]. MA QUINDI DIVIENE PALESE OGGIGIORNO CHE SI SONO SBAGLIATI TUTTI COLORO CHE HANNO CERCATO LA CAUSA DELL'ELETTRICITÀ DELLA PILA DI VOLTA NELLA SEPARAZIONE CHIMICA E NELL'OSSIDAZIONE DEI METALLI, COME HANNO FATTO SPECIALMENTE I FISICI INGLESI, PRIMA DI AVER POTUTO IMPARARE MEGLIO (DAL 1807) LA TEORIA DI VOLTA DELL'ELETTRICITÀ GALVANICA.»⁹

La teoria chimica fu invece difesa fin dall'inizio dai fisici di scuola inglese, con i già menzionati Davy e Nicholson in

 I fisici di scuola francese sostenevano la teoria bifluidica dell'elettricità e sostituirono all'ipotesi voltaica della mossa al fluido elettrico l'ipotesi della separazione del fluido neutro in una corrente positiva e in una negativa di verso opposto. Cfr. J. B. Biot., *Recherches physiques sur cette question: Quelle est l'influence de l'oxidation sur l'électricité développée par la colonne de Volta*, in *Annales de Chimie et de Physique*, 1804, Vol. 47, pp. 5-45.



⁷H. Davy, (1800), citato in W. Sudduth, *The voltaic pile and electro-chemical theory in 1800*, in *Ambix*, 1980, Vol. 27, Part I, p. 30.

⁸W. Nicholson, *Beschreibung des neuen electrischen oder galvanischen Apparatus Alexander Volta's und einiger wichtigen damit angestellten Versuche*, in *Annalen der Physik*, 1800, Vol. 6, p. 346.

⁹Gilbert, *Einige historische Nachrichten von den trocknen electrischen Säulen der Herren De Luc und Zamboni*, in *Annalen der Physik*, 1815, Vol. 49, pp. 36-37.

④ In particolare, ricordiamo fra questi H. Becquerel, che svolse una serie di ricerche con l'elettroscopio condensatore nel tentativo di dimostrare che lo sviluppo di elettricità da parte di questo strumento doveva essere determinato da fattori spuri quali, ad esempio, il contatto delle mani umide dell'operatore con le placche dello strumento. Cfr. H. Becquerel, *Considerations générales de l'Electricité dans les métaux*, in *Annales de Chimie et de Physique*, 1831, Vol. 46, pp. 265-294.

testa, poi da Oersted e, a partire dagli anni venti, anche dai fisici francesi ④ che si erano convertiti ad essa. Sempre a partire dagli anni venti-trenta, fra i seguaci della teoria chimica troviamo anche diversi italiani di rilievo quali Avogadro, Nobili e Matteucci. Faraday esprimerà ancora qualche titubanza sulla origine della forza elettromotrice nel 1833¹⁰ ma dal 1835 si dichiarerà convinto sostenitore della teoria chimica.

A favore della teoria del contatto continuarono però a dichiararsi non pochi fisici di area tedesca come Pfaff, Fechner, Lenz e Ohm, nonché alcuni fisici italiani fra i quali Zamboni e Marianini.

Esiste un *experimentum crucis*?

Il dibattito fra i sostenitori della teoria del contatto e i sostenitori della teoria chimica merita un ulteriore approfondimento, perché consente di mettere a fuoco una questione epistemologica ormai ben chiarita ma pur sempre stupefacente: quella dell'impossibilità di realizzare un esperimento (detto *experimentum crucis*) capace di stabilire in modo inequivocabile la correttezza o la falsità di una teoria scientifica.

Questa impossibilità trova il suo fondamento teorico nella struttura delle teorie scientifiche¹¹ ma il caso in esame ci offre l'opportunità di confermare quanto ora affermato mediante l'analisi di quattro esperimenti relativi all'indagine della causa della forza elettromotrice della pila: due sono a favore della teoria chimica, due a favore della teoria del contatto. Questi ultimi sono stati appositamente scelti in Memorie scritte alla fine degli anni trenta dell'Ottocento, quasi trenta anni dopo le prime pubblicazioni che, come vedremo, avevano messo in evidenza la non correttezza dell'ipotesi del contatto.

Gli esperimenti di Dal Negro e Schweigger contro la teoria del contatto

Come abbiamo detto in precedenza, la teoria chimica viene proposta da Davy e Nicholson e proprio in Inghilterra essa troverà i suoi più accesi sostenitori.

Il primo esperimento che viene però espressamente progettato e realizzato per mettere a prova la teoria del contatto è dell'italiano Dal Negro. Allo scopo egli realizza un elettrometro molto sensibile con il quale esamina le tensioni elettriche prodotte dai diversi elementi, metallici e umidi, di una pila voltaica a colonna nella quale si realizza la sequenza: disco di rame (R), disco di zinco (Z), disco umido (U), disco di rame (R), eccetera.

1	R	0,0
2	Z	0,0
3	U	2,8
4	R	2,8
5	Z	2,8
6	U	6,2
7	R	6,2
8	Z	6,2
9	U	11,5
10	R	11,5
11	Z	11,5

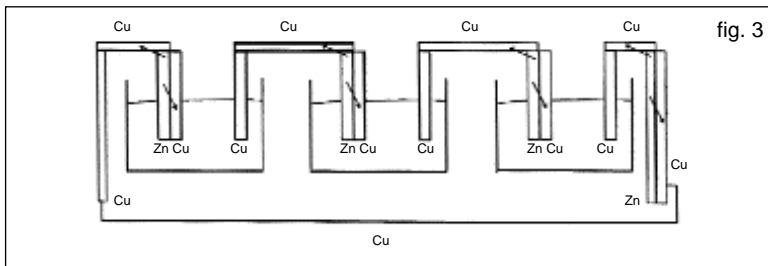
Le tensioni, indicate dalle deviazioni della foglia dell'elettrometro, nel caso in cui il primo disco di rame sia connesso a terra sono indicate nel riquadro a fianco.

In proposito così conclude Dal Negro:

«SECONDO L'IPOTESI DEL CHIARISSIMO VOLTA ILLUSTRATE COL CALCOLO DAI FISICI FRANCESI, LA CARICA DOVREBBE INCOMINCIARE IN 2 Z, ED INVECE SI MANIFESTA IN 3 U AL MOMENTO CIOÈ

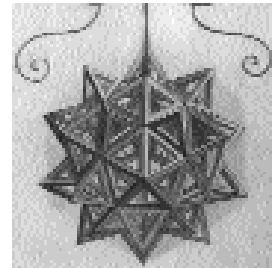
CHE L'UMIDITÀ È AL CONTATTO COL METALLO PIÙ OSSIDABILE. DI PIÙ, SECONDO I PRINCIPI SUPPOSTI DAI FISICI FRANCESI, DOVREBBE ESSERE 2 Z = 4 R; 5 Z = 7 R; 8 Z = 10 R, ED INVECE TRA I DUE PRIMI SI TROVA UNA DIFFERENZA DI 2°; TRA I DUE SECONDI DI 4° E TRA I DUE ULTIMI DI 5°.[...] I RISULTATI DUNQUE DI QUESTI MIEI ESPERIMENTI NON CORRISPONDONO ALL'IPOTESI DEL VOLTA.»¹²

Un secondo esperimento avente le identiche finalità di quello di Dal Negro viene realizzato nel 1806 da Schweigger. L'apparato per eseguirlo è essenzialmente costituito da un circuito nel quale si produce elettricità in condizioni nelle quali la teoria di Volta ne negherebbe l'esistenza (figura 3).



Le frecce, aggiunte da noi, indicano la direzione del fluido elettrico prevista dalla ipotesi voltiana. Esse si contrastano a coppie e dunque il sistema non dovrebbe erogare corrente mentre esso provoca «la ben nota produzione di scintille e la separazione dell'acqua». Schweigger fronteggia molte possibili obiezioni tendenti a dimostrare che la catena non risulta perfettamente bilanciata ma comunque la conclusione è molto prudente:

«PER BREVIITÀ HO PRESENTATO SUBITO IL FATTO SENZA MESCOLOARLO CON LA MINIMA SPECULAZIONE. TUTTAVIA MI SEMBRA NECESSARIO ATTENDERE, SE VOI CONCEDETE LA VOSTRA APPROVAZIONE A QUANTO DETTO SOPRA, CHE IO SCRIVA PRIMA UNA PIÙ LUNGA COMUNICAZIONE.»¹³



¹⁰M. Faraday, *Experimental researches in electricity, fifth series*, (1833), in J. Tyndall (a cura di), *Faraday's select researches in electricity*, p. 68.

¹¹Cfr. E. Agazzi, *Tem e problemi di filosofia della fisica*, Abete, Roma 1973, pp. 212-213.

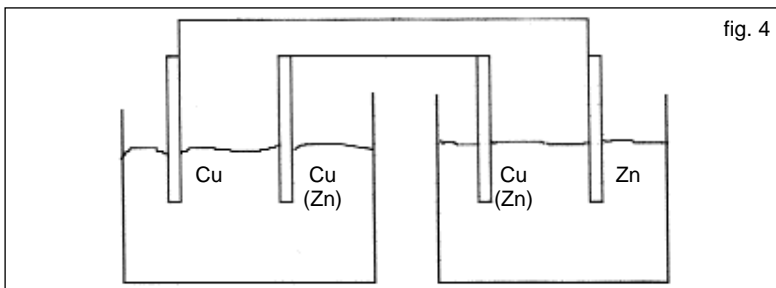
¹²Dal Negro, *Descrizione di un nuovo elettrometro ed alcune esperienze relative alla carica della colonna voltiana*, in *Memorie di matematica e di fisica della società italiana delle scienze* (Accademia dei XL), 1804, Vol.11, pp. 632-633.

¹³J. S. C. Schweigger, *Versuche mit eiem Electromotor eigenthümlicher Art, welche gegen die Theorie Volta's zu streiten scheinen*, in *Annalen der Physik*, 1806, Vol. 22, p. 409.

Gli esperimenti di Fechner e Marianini a favore della teoria del contatto

Mentre in Europa, come s'è detto, si sta diffondendo sempre più la teoria chimica, Fechner, da sempre sostenitore della teoria del contatto, esegue un esperimento che, a suo parere, avrebbe dovuto avere il carattere di definitività sulla questione. Questo esperimento viene realizzato con l'apparato schematizzato in figura 4.

Nelle due tazze vengono poste, separatamente, una lamina di rame e una lamina di zinco; a queste vengono poi aggiunte



altre due lamine o di rame o di zinco. Le due tazze vengono poi riempite una con acqua pura e l'altra con acqua acidulata per ottenere, di volta in volta, le disposizioni seguenti:

1	Cu, Cu in acqua acidulata
2	Cu, Cu in acqua pura
3	Cu, Zn in acqua acidulata
4	Cu, Zn in acqua pura

Cu, Zn in acqua pura
Cu, Zn in acqua acidulata
Zn, Zn in acqua pura
Zn, Zn in acqua acidulata

Si tenga presente l'ordine con il quale rame e zinco si trovano elencati nella serie dei potenziali di riduzione. In base ad esso si deduce che lo zinco libera idrogeno nell'acqua acidulata mentre il rame no; da qui deriva l'intensa attività chimica riscontrabile nel quarto caso e l'inattività constatata nel primo.

Fechner osserva che, in tutti e quattro i casi, l'azione deviatrice dell'elettricità sull'ago magnetico è, nella fase iniziale, identica mentre sono in generale diversi gli effetti chimici ottenuti. In particolare egli nota che nel primo caso l'effetto chimico è trascurabile mentre è molto evidente nel quarto caso. La conclusione non lascia dubbi:

«LA DIFFICOLTÀ DI SPIEGARE L'EGUAGLIANZA DELLE AZIONI IN QUESTI QUATTRO CASI MEDIANTE LA TEORIA CHIMICA È DI PER SÉ EVIDENTE.»¹⁴

Si noti che la conclusione di Fechner deriva dall'ipotesi erronea dei sostenitori della teoria chimica secondo la quale doveva esistere corrispondenza biunivoca fra gli effetti chimici e "la forza della pila" evidenziata, a sua volta, dalla deviazione dell'ago magnetico.

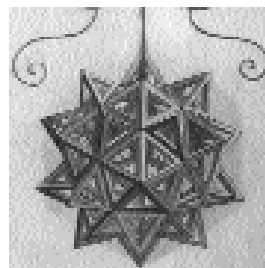
Le considerazioni e gli esperimenti di Marianini partono da un riesame critico di alcuni esperimenti che Faraday, dopo il 1835, aveva assunto come probatori della teoria chimica. Marianini riconosce la forza di alcune conclusioni di Faraday:

«[...] IO PER ALTRO AMMETTO DI BUON GRADO CHE QUEST'ULTIMA [L'AZIONE CHIMICA CHE IL LIQUIDO ESERCITA SULLO ZINCO DI UNA COPPIA ZINCO-PLATINO IMMERSA IN UN MISCUGLIO DI ACIDO SOLFORICO E ACIDO NITRICO E CONNESSA ESTERNAMENTE DA UN PEZZETTO DI CARTA IMBEVUTA DI IODURO DI POTASSIO] SIA LA PRINCIPALE CAGIONE DELLA CORRENTE ELETTRICA NEGLI ESPERIMENTI DI CUI PARLIAMO, E CHE PERCIÒ ESSI SOMMINISTRINO DELLE NUOVE PROVE CHE NELLE AZIONI CHIMICHE SI HANNO SVILUPPI DI ELETTRICITÀ, E CHE QUESTI POSSANO PRODURRE DELLE DECOMPOSIZIONI.[E TUTTAVIA] [...] MA PERCHÉ SI VORRÀ ESCLUDERE IL CONTATTO METALLICO COME FONTE DI CORRENTI ELETTRICHE, SE QUANDO LEVIAMO LA CARTA BAGNATA CHE SEPARA LA PIASTRA DI ZINCO DA QUELLA DI PLATINO, E PORTIAMO QUESTE A CONTATTO, SI OTTIENE UNA CORRENTE TANTO PIÙ ENERGICA DA PRODURRE UNA DEVIATIONE DI NOVANTA E PIÙ GRADI?»¹⁵

E ancora, dopo aver rilevato all'elettrometro che una batteria costituita da 24 lamine di platino, ciascuna delle quali congiunte metallicamente con una d'oro puro, disposte in altrettanti bicchieri contenenti acqua distillata, fornisce una tensione di poco inferiore a quella di due coppie rame-zinco, scrive:

«FINCHÉ NON SIA DIMOSTRATO CHE L'ACQUA DISTILLATA ESERCITA UNA QUALCHE AZIONE CHIMICA ANCHE SU QUESTI METALLI, O ALMENO SULL'ORO, ANCHE IL RISULTATO DI QUESTO ESPERIMENTO RIMANE SENZA SPIEGAZIONE NELLA NUOVA TEORIA.»¹⁶

«[...] CONCHIUDO CHE GLI ESPERIMENTI RECATI DAL SIGNOR FARADAY CHE FORMANO L'ARGOMENTO PRINCIPALE DI QUESTA MEMORIA, SI SPIEGANO FACILMENTE CON LA TEORIA DEL VOLTA, E CHE MOLTI DEI RISULTATI CHE SI OTTENNERO NELLO STUDIO DEI MEDESIMI RIMANGONO SENZA SPIEGAZIONE NELLA TEORIA CHE ESCLUDE IL CONTATTO DEI CORPI ETEROGENI DAL NOVERO DELLE CAUSE DI CORRENTI ELETTRICHE.»¹⁷



¹⁴G.Th. Fechner, *Einige Versuche zur Theorie der Galvanismus*, in *Annalen der Physik*, 1838, Vol. 43, p. 42.

¹⁵E. Marianini, *Sulla teoria degli elettromotori*, in *Memorie di matematica e di fisica della società italiana delle scienze (Accademia dei XL)*, 1836-37, Vol. 21, p. 209.

¹⁶Id., p. 238.

¹⁷Idem.

Una vittima illustre della teoria del contatto

Oggi il dibattito sulla teoria chimica e sulla teoria del contatto può lasciarci perplessi, abituati come siamo a ritenere che la scienza fisica proceda esclusivamente per modelli formalizzati spesso ignorando il faticoso ma fondamentale contributo dei tentativi di interpretazione di fenomeni nuovi basati su intuizioni o ipotesi ad

❷ Basti pensare che in un suo lavoro del 1821 Faraday giunge addirittura a respingere la teoria elettrodinamica di Ampère in quanto il suo autore non sarebbe stato in grado di fornire una chiara descrizione della corrente elettrica. Cfr. P. Marazzini, P. Tucci, (a cura di), Michael Faraday, *Saggio storico di elettromagnetismo*, Cuen, Napoli 1996, pp. 82-83.

❸ Questa teoria fu pubblicata prima in una serie di articoli del 1825 e 1826 e poi, in forma sistematica ma, purtroppo, deprivata della descrizione degli esperimenti su cui era stata fondata, in un trattato dal titolo: *Die galvanische Kette, mathematisch bearbeitet*, (Teoria matematica del circuito galvanico, 1827).

hoc come appunto accadde per la pila. Così non era però nella prima metà dell'Ottocento, epoca in cui, nonostante il canone metodologico newtoniano, la maggior parte dei fisici introduceva "ipotesi fisiche" di ogni tipo nella loro descrizione dei fenomeni ❹. Questo contesto epistemologico influenzò molto anche Ohm che, nel 1827, proponendo (per primo) la corretta formulazione della teoria del circuito elettrico ❺ assunse però, nei riguardi dell'origine della forza elettromotrice delle pile, una ben precisa ipotesi fisica: *quella voltiana del contatto*.

Ohm si era certamente reso conto che nella pila si producono anche reazioni chimiche ma tali effetti furono da lui interpretati come secondari e *perturbatori* della causa primaria della forza elettromotrice da lui sempre assegnata all'azione bimetallica.

«QUANDO CORPI ETEROGENEI SI TOCCANO CONSERVANO SEMPRE AL LUOGO DEL CONTATTO UNA E MEDESIMA DIFFERENZA TRA LE LORO FORZE ELETTROSCOPICHE, IN VIRTÙ DI UN ANTAGONISMO CHE DERIVA DAL LORO ESSERE. QUESTA DIFFERENZA SI DEVE ESPRIMERE COLLE PAROLE TENSIONE ELETTRICA.»¹⁸

«I CAMBIAMENTI CHIMICI CHE AVVENGONO TANTO FREQUENTEMENTE NELLE SINGOLE PARTI, E PER LO PIÙ NELLE LIQUIDE DELL'APPARECCHIO GALVANICO, FANNO PERDERE AGLI EFFETTI LA LORO NATURALE SCHIETTEZZA, E PER LE COMPLICAZIONI CHE IVI PRODUCONO NE CELANO IN GRAN PARTE L'ANDAMENTO. DALLE AZIONI CHIMICHE SI RIPETE LA CAGIONE DI ALCUNE STRAORDINARIE DIFFERENZE NEI FENOMENI, LE QUALI DANNO OCCASIONE A TANTE APPARENTI ECCEZIONI ALLE REGOLE, E TALORA ANCHE A CONTRADDIZIONI [...].»¹⁹

Questa posizione di fondo fu tra le principali cause che determinarono il notevole ritardo con il quale la teoria di Ohm sul circuito elettrico venne accettata dai suoi contemporanei, che unitamente all'ipotesi del contatto rigettavano anche la descrizione formale del circuito. I due passi seguenti sono molto chiari in proposito:

«IL PROF. OHM HA ADOTTATO (E CREDO CHE CONCORDERETE CON ME NEL RITENERE SFORTUNATAMENTE) LA TEORIA DEL CONTATTO DELLA FORZA ELETTROMOTRICE [...].»²⁰

«SONO ORMAI SEDICI ANNI CHE OHM PUBBLICÒ A BERLINO UN LIBRO INTITOLATO DAL CIRCUITO GALVANICO CONSIDERATO MATEMATICAMENTE. LA MOLTA PARTE IPOTETICA DI QUESTO LIBRO, LA FORMA MATEMATICA CON CUI È REDATTO, LE POCHISSIME, SE PUR VE NE SONO, ESPERIENZE PROPRIE DELL'AUTORE, IL FONDARSI SULLA FORZA ELETTRO-MOTRICE NEL TEMPO IN CUI VENIVA SVILUPPANDOSI LA TEORIA CHIMICA DELLA PILA [CORSIVO NOSTRO], INFINE LA LINGUA IN CUI È SCRITTO, SONO DI CERTO LE MOLTE RAGIONI PER CUI È RIMASTO NELL'OSCURITÀ E QUASI GENERALMENTE IGNORATO.»²¹

La forza elettromotrice della pila nel “Trattato” di Maxwell

Quando Maxwell, nei paragrafi 232-233 del suo *Trattato di elettricità e magnetismo* (pubblicato nel 1873) si riferisce alla pila di Volta, non accenna minimamente al dibattito che si era sviluppato intorno all'origine della sua forza elettromotrice limitandosi a descrivere nei dettagli costruttivi una pila Daniell e ad osservare che:

«SE SI ISOLA LA CELLA, PONENDOLA SU UN SUPPORTO NON CONDUCENTE, E SE IL FILO CONNESSO CON IL RAME VIENE MESSO A CONTATTO CON UN CONDUTTORE ISOLATO A, MENTRE IL FILO CONNESSO CON LO ZINCO VIENE MESSO A CONTATTO CON UN ALTRO CONDUTTORE ISOLATO B, FATTO DELLO STESSO METALLO DI A, ALLORA SI PUÒ DIMOSTRARE PER MEZZO DI UN ELETTROMETRO MOLTO SENSIBILE CHE IL POTENZIALE DI A ECCEDE QUELLO DI B DI UNA CERTA QUANTITÀ. QUESTA DIFFERENZA DI POTENZIALE È DETTA LA FORZA ELETTROMOTRICE DELLA CELLA DANIELL.»²²

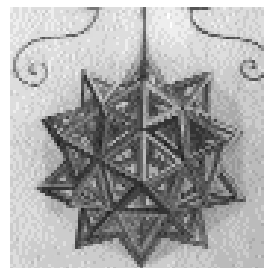
Poco oltre ribadisce:

«LE CELLE DELLA BATTERIA POSSONO ESSERE DI COSTRUZIONE MOLTO VARIA, CONTENERE DIVERSE SOSTANZE CHIMICHE E DIVERSI METALLI, PURCHÉ SIANO TALI CHE L'AZIONE CHIMICA NON CONTINUI ANCHE QUANDO NON PASSA CORRENTE.»²³

Da quest'ultimo passo si potrebbe arguire che Maxwell attribuisca alla sola azione chimica l'origine della forza elettromotrice della pila ma quando, nei paragrafi 246-247 descrive la “teoria di Volta sull'elettricità di contatto” la sua posizione sembra essere di “compromesso”. Infatti, dopo aver osservato che una catena metallica chiusa, i cui componenti si trovano alla medesima temperatura, non può che trovarsi in equilibrio elettrico e non è in grado di creare corrente elettrica, così scrive:

«SE, PERÒ, IL CIRCUITO CONSISTE DI DUE METALLI ED UN ELETTROLITA, L'ELETTROLITA, SECONDO LA TEORIA DI VOLTA, TENDE AD EGUALIARE I POTENZIALI DEI METALLI A CONTATTO CON ESSO; IN TAL MODO LA FORZA ELETTROMOTRICE NEL PUNTO IN CUI I METALLI SI CONGIUNGONO NON È PIÙ CONTROBILANCIATA, E SI MANTIENE UNA CORRENTE CONTINUA. L'ENERGIA DI QUESTA CORRENTE È FORNITA DALL'AZIONE CHIMICA CHE HA LUOGO TRA L'ELETTROLITA E I METALLI.»²⁴

Secondo Maxwell dunque la sede della forza elettromotrice sembra avere la sua origine nel contatto bimetallico e ricevere l'energia per mantenere il flusso di corrente dall'azione chimica.



¹⁸S. G. Ohm, *Teoria matematica del circuito galvanico* (1827), traduzione di A. Perugia, Tipografia Vannucchi, 1847, p.57.

¹⁹Id., p. 6.

²⁰F. Daniell, *Sixth letter on Voltaic Combinations*, in *Philosophical Transactions*, 1842, Parte II, pp. 137-138.

²¹C. Matteucci, *Teoria di Ohm sulla pila*, in *Miscellanea medico-chirurgico-farmaceutiche*, Anno primo, parte seconda, 1843, p. 88.

²²J. C. Maxwell, *Trattato di elettricità e magnetismo* (1873), a cura di E. Agazzi, UTET, Torino 1973, p. 621.

²³Id., p. 622.

²⁴Id., p. 638.

I diversi ruoli dell'azione del contatto e dell'azione chimica vengono ben illustrati subito dopo con la descrizione di un esperimento dovuto a W. Thomson. In questo esperimento:

«[...] SI PONE UN IMBUTO DI RAME A CONTATTO CON UN CILINDRO VERTICALE DI ZINCO, IN MODO CHE, QUANDO DELLA LIMATURA DI RAME È FATTA PASSARE ATTRAVERSO L'IMBUTO, I SUOI FRAMMENTI SI SEPARANO L'UNO DALL'ALTRO E DALL'IMBUTO CIRCA A METÀ DEL CILINDRO DI ZINCO; QUINDI ESSI CADONO IN UN COLLETTORE ISOLATO POSTO SOTTO. SI TROVA ALLORA CHE IL COLLETTORE È CARICO NEGATIVAMENTE, E CHE LA CARICA AUMENTA SE LA LIMATURA CONTINUA A CADERVI. NELLO STESSO TEMPO IL CILINDRO DI ZINCO E L'IMBUTO DI RAME IN ESSO CONTENUTO DIVENTANO SEMPRE PIÙ CARICHI POSITIVAMENTE. SE ORA SI CONNETTESSE IL CILINDRO DI ZINCO CON IL COLLETTORE PER MEZZO DI UN FILO, SI AVREBBE NEL FILO UNA CORRENTE POSITIVA DAL CILINDRO AL COLLETTORE.

IL FLUSSO DI LIMATURA DI RAME, I CUI FRAMMENTI SONO TUTTI CARICHI NEGATIVAMENTE PER INDUZIONE, COSTITUISCE UNA CORRENTE NEGATIVA CHE VA DALL'IMBUTO AL COLLETTORE, CIOÈ, IN ALTRE PAROLE, UNA CORRENTE POSITIVA DAL COLLETTORE ALL'IMBUTO DI RAME. LA CORRENTE POSITIVA, PERCIÒ, PASSA NELL'ARIA (ATTRAVERSO LA LIMATURA) DALLO ZINCO AL RAME E PASSA DAL RAME ALLO ZINCO ALLA CONGIUNZIONE DEI DUE METALLI, PROPRIO COME NEL COMUNE DISPOSITIVO VOLTAICO; IN QUESTO CASO, PERÒ, LA FORZA CHE MANTIENE LA CORRENTE NON È UN'AZIONE CHIMICA MA LA GRAVITÀ: ESSA FA CADERE I FRAMMENTI DI LIMATURA, MALGRADO L'ATTRAZIONE ELETTRICA SUSSISTENTE TRA L'IMBUTO CARICO POSITIVAMENTE E LA LIMATURA CARICA NEGATIVAMENTE.»²⁵

E infine un'interessante precisazione sulla natura dell'effetto Volta:

«[...] LA MAGGIOR PARTE DELLA FORZA ELETTROMOTRICE DI VOLTA DEVE ESSERE RICERCATA NON ALLA GIUNTURA DEI DUE METALLI, MA SU UNA O SU ENTRAMBE LE SUPERFICI CHE SEPARANO I METALLI DALL'ARIA O DALL'ALTRO MEZZO CHE FORMA IL TERZO ELEMENTO DEL CIRCUITO.»²⁶

L'interpretazione moderna dell'effetto Volta e della forza elettromotrice della pila

La descrizione di compromesso di Maxwell sul principio che nella pila genera la forza elettromotrice rivela che ancora nella seconda metà dell'Ottocento esisteva una reale difficoltà ad interpretare tale fenomeno in modo inequivocabile. Questo fatto tuttavia non deve stupirci dal momento che solo lo sviluppo di una teoria elettronica dei metalli (primi decenni del Novecento) avrebbe potuto condurre a una chiara distinzione fra la causa che genera l'effetto Volta e quella che genera la corrente elettrica in una pila.

Intendiamo ora precisare questa distinzione riconducendo il primo

effetto nell'ambito della teoria elettronica dei metalli e il secondo nell'ambito della teoria dei potenziali di ossidoriduzione, ovvero nell'ambito di una teoria chimica delle reazioni.

Secondo la teoria elettronica, la d.d.p. di Volta rilevabile fra due punti P_1 e P_2 immediatamente esterni a due metalli 1 e 2 eterogenei, posti a contatto fra loro e supposti nel vuoto, è la risultante di tre differenze di potenziale:

- d.d.p. $V_{P_1} - V_1$ esistente fra l'interno del metallo 1 e il vuoto circostante,
- d.d.p. $V_1 - V_2$ rilevabile al contatto fra i due metalli,
- d.d.p. $V_2 - V_{P_2}$ esistente fra l'interno del metallo 2 e il vuoto.

Dunque:

$$\text{d.d.p. Volta} = (V_{P_1} - V_1) + (V_1 - V_2) + (V_2 - V_{P_2})$$

ovvero, indicando con \varnothing_1 la d.d.p. $V_1 - V_{P_1}$
e con \varnothing_2 la d.d.p. $V_2 - V_{P_2}$,

$$\text{d.d.p. Volta} = -\varnothing_1 + (V_1 - V_2) + \varnothing_2$$

Le d.d.p. \varnothing_1 e \varnothing_2 sono associate a un doppio strato elettrico (positivo verso l'interno del metallo e negativo verso l'esterno) che si crea alla superficie metallica come conseguenza della distribuzione di carica degli ioni (positivi) più esterni del reticolo e della porzione di nube elettronica posta verso l'esterno del metallo rispetto al suddetto strato ionico.

La d.d.p. $V_1 - V_2$ è invece associata alla differenza fra i livelli di Fermi relativi ai due metalli, livelli che, allo zero assoluto sono caratterizzati dall'energia:

$$E_F = \frac{h^2}{2m_e} \left(\frac{3n}{8\pi} \right)^{\frac{2}{3}}$$

ove m_e indica la massa dell'elettrone, h la costante di Planck, n la densità degli elettroni liberi del metallo considerato.

Utilizzando l'energia di Fermi, la d.d.p. di Volta può essere espressa nella forma

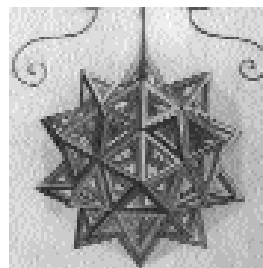
$$\begin{aligned} \text{d.d.p. Volta} &= -\varnothing_1 + (V_1 - V_2) + \varnothing_2 = \\ &= -\varnothing_1 + (E_{F_1}/e - E_{F_2}/e) + \varnothing_2 = \\ &= (\varnothing_2 - E_{F_2}/e) - (\varnothing_1 - E_{F_1}/e) = \\ &= b_2/e - b_1/e \end{aligned} \quad (*)$$

avendo posto:

$$b_1 = e \varnothing_1 - E_{F_1}$$

$$b_2 = e \varnothing_2 - E_{F_2}$$

ove b_1 e b_2 indicano i *lavori di estrazione* dei due metalli.



²⁵Id., pp. 638-639.

²⁶Id., p. 641.

❷ I manuali forniscono per lo zinco una serie di valori di b variabile da 3,1 eV a 4,7 eV (a seconda del metodo con il quale è stato determinato) e per il rame variabile da 3,9 eV a 5,6 eV. Assumendo i valori medi delle due serie: $b_{zn} = 3,9$ eV e $b_{cu} = 4,5$ eV si ottiene una d.d.p. di Volta pari a 0,6 V, da confrontarsi con il valore sperimentale di 0,78 V rilevato con gli elettrometri.

❸ La descrizione che abbiamo ora proposta è corretta solo in prima approssimazione e perciò non ha fatto emergere l'esistenza della d.d.p. di Peltier.

L'approssimazione consiste nell'aver supposto che i livelli di Fermi dei due metalli a contatto si siano portati esattamente allo stesso livello. In effetti questa identità non sussiste quando la densità degli elettroni liberi che caratterizza i due metalli a contatto è diversa. Allora i livelli di Fermi non si collocano alla stessa altezza e la d.d.p. totale che si stabilisce al contatto bimetallico risulta uguale alla somma (algebrica) della d.d.p. di Volta e di quella di Peltier. La d.d.p. di Peltier risulta però sempre molto piccola (dell'ordine dei millivolt) rispetto alla differenza fra i valori dei rapporti b_1/e e b_2/e che determinano la d.d.p. di contatto e non viene evidenziata dall'elettroscopio condensatore.

Tenendo conto della (*) possiamo allora verificare (pur con qualche approssimazione, dovuta alla notevole variabilità dei valori del lavoro di estrazione proposti dai diversi sperimentatori) il valore della d.d.p. di contatto ❸ che Volta aveva misurato con l'elettroscopio condensatore.

In modo meno formale, l'effetto Volta può essere giustificato tenendo conto che quando i due metalli sono posti in contatto si ha una migrazione di un certo numero di elettroni dal metallo il cui livello di Fermi è maggiore al metallo in cui il livello di Fermi è minore. Questa migrazione porta i livelli di Fermi al medesimo valore senza però modificare sensibilmente il potenziale di estrazione degli elettroni (che dipende solo dalla struttura cristallina dei metalli). La configurazione delle energie potenziali prima e dopo il contatto può essere rappresentata come nelle figure 5 (metalli separati) e 6 (metalli a contatto); se l'energia dell'elettrone è positiva, il potenziale al quale esso si trova deve essere negativo.

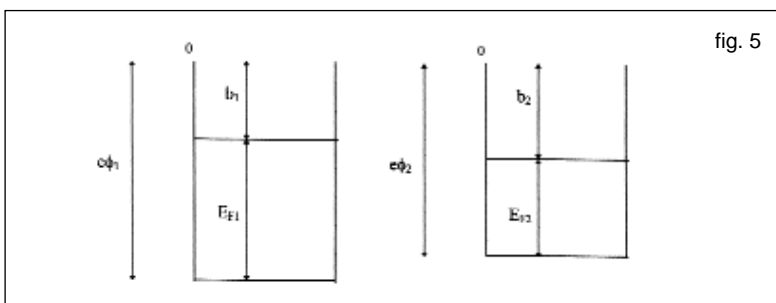


fig. 5

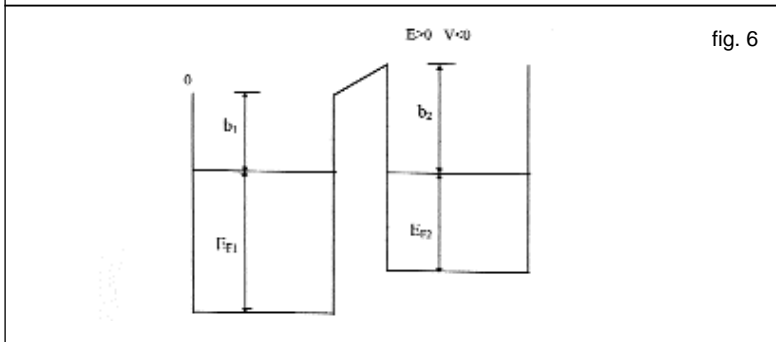


fig. 6

Il potenziale risulterà positivo nel metallo che ha ceduto elettroni, negativo nell'altro. Nel caso della coppia Zn/Cu, è lo zinco a cedere elettroni al rame e quindi esso assume potenziale positivo, come indicato dalle misure elettrometriche ❹.

Come è noto, la d.d.p. di contatto fra due metalli non è però in grado di generare una corrente elettrica in un circuito perché in esso si creano inevitabilmente almeno due contatti identici che daranno luogo a d.d.p. contrapposte. D'altra parte, nel circuito costituito da soli elementi metallici manca la sorgente di energia capace di produrre e sostenere un movimento continuo degli elettroni liberi ⑩.

Questa sorgente di energia si crea invece nel circuito bimetallico interrotto da un conduttore umido che possa dare luogo a reazioni di ossidazione e riduzione interagendo con i metalli. Così si legge infatti in un moderno trattato di Chimica-Fisica: «Una cella chimica reversibile è costituita da due semielementi (o semicelle) accoppiati l'uno all'altro in opportuna maniera, come sarà precisato in seguito: durante il suo funzionamento come sorgente di energia elettrica, in uno di essi si compie un processo di ossidazione che libera elettroni e nell'altro un processo di riduzione che li utilizza.[...] Tra l'elettrodo e l'elettrolita a contatto si stabilisce una differenza di potenziale.»²⁷

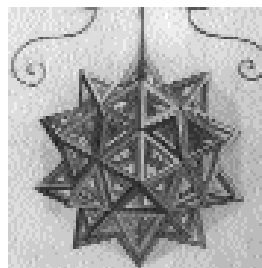
Questa descrizione puramente chimica del fenomeno si traduce, nel caso tipico della pila Daniell, con la formula seguente:

$$E^{\circ}_{Cu/Zn} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[Cu^{2+}]}{[Zn^{2+}]}$$

dove R è la costante generale dei gas, T la temperatura assoluta del sistema, F la costante di Faraday, $[Cu^{2+}]$ e $[Zn^{2+}]$ le concentrazioni degli elettroliti che circondano gli elettrodi, $E^{\circ}_{Cu/Zn}$ la forza elettromotrice standard, cioè il valore che essa assume quando ogni componente della cella è nel suo stato standard (tale valore si rileva dalla tabella dei potenziali di riduzione degli elementi).

*Docente di fisica

⑩ Questo vale anche per la d.d.p. di Peltier, fino a quando i due contatti bimetallici del circuito vengano mantenuti a temperatura identica.



²⁷P. Chiorboli, *Fondamenti di chimica*, UTET, Torino 1992, pp. 1000-1001.