ATTI

DELLA

REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCVII.

1910

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XIX.

2° SEMESTRE.

ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1910

Fisica. — *Sul valore delle componenti la forza elettromotrice delle coppie voltaiche.* Nota di G. Guglielmo, presentata dal Socio P. Blaserna.

Ammesso che la forza elettromotrice delle coppie voltaiche risieda non nel contatto reciproco dei due metalli ma in quello di ciascun metallo coll'elettrolito (ciò che credo aver dimostrato in una Nota precedente) [1] rimane ancora da determinare in quale proporzione ciascuno dei due metalli partecipi alla produzione di tale forza, ossia quale è la differenza di potenziale (interna) fra un dato metallo e l'elettrolito con cui sia a contatto.

A tale scopo sono state eseguite da parecchi fisici misure dirette elettrometriche della differenza di potenziale che esiste nell'aria adiacente al metallo ed all'elettrolito, ma anche contro di esse, comunque siano eseguite, vale l'obbiezione che non è dimostrato e non è certamente ammissibile che fra il metallo e l'aria adiacente non esista differenza di potenziale (mentre sebbene non dimostrato pare ammissibile che l'elettrolito e l'aria adiacente ad esso abbiano lo stesso potenziale).

Credo che Exner [2] abbia molto ridotta questa causa d'errore; egli (mediante il collettore di lord Kelvin ed usando mercurio invece di acqua) ha misurato la differenza di potenziale fra l'aria contenuta in un tubo aperto di carta imbevuta dell'elettrolito e l'aria contenuta in tubo pure aperto di platino o d'oro o di carbone di storta, che comunicava coll'elettrolito suddetto mediante un metallo; questo a contatto dell'elettrolito produceva la differenza di potenziale cercata fra esso metallo e l'elettrolito stesso ed a contatto p. es. col platino produceva una differenza di potenziale che Exner supponeva nulla. Egli supponeva inoltre che anche la differenza di potenziale fra l'aria ed il platino, o l'oro, o il carbone di storta fosse nulla e quindi la differenza di potenziale misurata fosse uguale a quella cercata, ma tale ipotesi non è dimostrata e solo pare probabile che questa differenza di potenziale sia minore che non per gli altri metalli, forse in proporzione del grado d'ossidabilità.

Oswald invece, e dopo lui altri fisici, determinarono la differenza di potenziale fra il metallo immerso in una soluzione ed il mercurio effluente rapidamente nella stessa, supponendo che la differenza di potenziale fra mercurio e soluzione non avesse tempo di prodursi e quindi la differenza di potenziale misurata fosse uguale a quella cercata fra metallo e liquido. Ma

[1] Rendiconti dell'Acc. dei Lincei, 2° semestre 1910.
[2] Carl, Repertorium der Physik. 1883.

anche tale ipotesi non è incontrastabilmente dimostrata e non è ammessa universalmente.

Perciò ho creduto utile ricorrere alle considerazioni termodinamiche che hanno giovato a proposito della differenza di potenziale dei metalli a contatto. Chiamando V la forza elettromotrice della coppia, V′ e V″ le differenze di potenziale (interne) fra ciascun metallo rispettivamente e l'elettrolito, chiamando C′ e C″ i calori di combinazione espressi in Joules p. es. di un grammo equivalente di ciascun metallo coll'elemento elettronegativo della soluzione (compresi altresì i calori di soluzione dei sali formatisi), chiamando e la quantità di elettricità il cui passaggio produce la suddetta quantità di effetto chimico (cioè per 1 gr. equivalente 96 540 Coulomb) si ha per parecchie coppie anche non reversibili:

$$(1) \qquad V = V' - V'' = (C' - C'')/e\,;$$

donde deriva necessariamente

$$(1)' \qquad V' = C'/e + K \qquad V'' = C''/e + K\,,$$

essendo K una quantità che deve esser costante per tutti i metalli e soluzioni che fanno parte di coppie che soddisfanno alla (1) e che facilmente s'otterrebbe dalle (1)′ qualora fosse noto il valore di V′ o V″ per uno qualsiasi di questi metalli e soluzioni.

L'ipotesi più semplice sul valore di K (la quale deve essersi presentata a chiunque s'è occupato di questo argomento) è che esso sia almeno approssimativamente nullo o trascurabile, cioè sia, approssimativamente:

$$(2) \qquad V' = C'/e \qquad V'' = C''/e\,.$$

Siccome però quest'ipotesi non è confermata da nessuna esperienza, nè pare che sia mai stata presa in considerazione deve supporsi che essa sia manifestamente erronea. Tuttavia considerando:

1°) la discordanza dei valori ottenuti per V′ o V″ dai diversi sperimentatori (pel rame rispetto alla soluzione del suo solfato Exner trova — 0,4 Volt, Pellat 0, i trattati più recenti dànno + 0,6 Volt);

2°) che questi valori non stanno in relazione semplice con nessuna proprietà dei metalli;

3°) che da essi risulta per K un valore notevole (circa 1,5 Volt secondo Exner, 2,0 secondo Pellat, 2,6 secondo i trattati suddetti) mentre nessono spiega il suo significato, nè perchè esso sia costante per metalli di proprietà molto diverse; mi è parsa probabile l'ipotesi che K sia nullo o trascurabile o almeno molto piccolo e che quindi possa ritenersi approssimativamente esatta la semplice relazione (2).

Ho cercato anzitutto di determinare V′ e V″ per la coppia Daniell, ap-

plicando a ciascuna di queste quantità la formula termodinamica di Hehlmoltz:

$$V' = C'/e + dV'/T\,dT \qquad V'' = C''/e + dV''/T\,dT\,.$$

donde risulta paragonando colla (1)':

$$K = dV'/T\,dT = dV''/T\,dT\,.$$

Riconosco che in generale non è lecito applicare una formula termodinamica ad una parte di un processo supposta isolata, quando essa invece è inseparabilmente connessa con altre parti dello stesso processo, tuttavia non si può escludere che talora si possano ottenere in tal modo risultati esatti, ed ho supposto e m'è parso probabile che così avvenisse nel caso presente.

I valori di dV'/dT e dV''/dT per lo zinco e pel rame si hanno dalle numerose determinazioni di forze elettromotrici termoelettriche fra metalli ed elettroliti, tuttavia per maggior sicurezza ho creduto utile eseguire nuove determinazioni. Ho usato dapprima un tubo di vetro ad U ripieno di soluzione di solfato di zinco o di solfato di rame in cui pescavano due elettrodi, uno per ramo, entrambi rispettivamente di zinco o di rame. Determinavo con un elettrometro a quadranti molto sensibile (di Dolezalek) la differenza di potenziale dei due elettrodi prima quando entrambi i rami del tubo erano alla temperatura dell'ambiente, poi quando uno di essi era scaldato a 100°, e poi dopo che si era raffreddato e poi nuovamente quando veniva nuovamente riscaldato a 100°, e così di seguito, ed ottenevo per differenza la differenza di potenziale causata dalla diversa temperatura dei due rami.

Siccome la posizione dello zero dell'ago non si manteneva ben costante (forse per imperfetta sospensione degli uncinetti) misurai la stessa differenza di potenziale col galvanometro e col solito mezzo di opposizione. Inoltre usai un diverso voltametro; composto di un recipiente di vetro contenente la soluzione in fondo alla quale trovavasi un disco orizzontale di zinco (o rame) che serviva da elettrodo ed in alto una scatola cilindrica di zinco (o rame) col fondo orizzontale che serviva come 2° elettrodo. Questa scatola era provvista superiormente di due tubulature per le quali potevo far passare del vapore proveniente da acqua in ebollizione e scaldare a 100° la scatola e la soluzione adiacente.

I valori da me ottenuti per dV'/dT e dV''/dT non differiscono in media da quelli ottenuti dai precedenti sperimentatori, siccome però ritengo che questi eseguendo di proposito uno studio accurato dell'argomento abbiano meglio evitato le piccole cause d'errore (mentre le mie esperienze furono eseguite accessoriamente, senza ricerca di grande precisione) mi baserò, specialmente sui loro dati.

Dalle esperienze di Bouty (C. R. t. 90, a. 1880), Ebeling (Wied, Ann. 30 1887) e Brander (W. A. 37, 1889) come dalle mie risulta per lo zinco in

soluzione diluita di solfato $dV'/dT = 0{,}00075$ Volt, quindi $K = dV'/T\,dT = 0{,}22$ Volt.

Cercai in seguito di dedurre il valore di K dalla quantità di calore locale che, per effetto del passaggio della corrente, viene prodotta a contatto dell'anodo e viene assorbita a contatto del catodo colla soluzione.

Poichè la combinazione e soluzione di un grammo equivalente di zinco prodotta dalla corrente, genera una quantità di calore C′ di cui solo una piccola parte c' si manifesta come calore locale (effetto Peltier) là dove avviene la combinazione, ne segue che il calore scomparso $C' - c'$ deve manifestarsi in tutto il circuito come calore prodotto da una corrente elettrica prodotta da una forza elettromotrice che deve esistere al contatto dello zinco colla soluzione e che appunto si cerca. Sarà dunque:

$$V' = (C' - c')/e = C'/e - c'/e\,; \tag{3}$$

ed analogamente se c'' è la quantità di calore che scompare localmente sul rame quando di questo si depone un grammo equivalente, sarà:

$$V'' = (C'' - c'')/e = C''/e - c''/e\,;$$

ossia paragonando queste uguaglianze colla (1)′ s'avrà

$$K = c'/e = c''/e\,. \tag{4}$$

Più generalmente c' e c'' sono le quantità di calore locale (espresse in Joules come C′ e C″) prodotte o assorbite dalla quantità di elettricità e qualsiasi che passa dal metallo allo elettrolito o viceversa, rispettivamente.

Prima d'essermi procurato il lavoro di Jahn (Zeitschr. für phys. Chemie), nel quale sono descritte le sue ultime determinazioni del calore locale suddetto e d'aver ben ponderato le difficoltà che esse presentano, ho eseguito parecchie determinazioni che tuttavia mi paiono non prive d'interesse. Usai elettrodi calorimetrici formati da scatole cilindriche di zinco, basse, ripiene completamente d'alcool, provviste d'un tubo di vetro graduato nel quale lo spostamento del livello dell'alcool indicava la quantità di calore ricevuta o perduta dall'elettrodo.

Credevo poter evitare il riscaldamento degli elettrodi per effetto del calore Joule, che la corrente produce nella soluzione, collocando in basso l'elettrodo presso cui la soluzione aumenta di densità (le basi di questa scatola elettrodo erano orizzontali e la base superiore formava il fondo del recipiente che conteneva la soluzione) ed in alto quello (pure a basi orizzontali) presso cui essa densità decresce. Usavo correnti deboli e contavo sul fatto che la conducibilità termica dei liquidi è minima quando sia evitata la conducibilità per convezione. Non potei tuttavia ottenere da queste esperienze che risultati irregolari, non utilizzabili, forse perchè la variazione della densità prodotta

dall'effetto chimico è accompagnata da una variazione in senso inverso prodotta dall'effetto termico.

Ho invece ottenuto valori abbastanza regolari e (con larga approssimazione) concordi con quelli di Jahn da alcune esperienze preliminari eseguite per scopo d'orientamento, usando due elettrodi calorimetrici formati da scatole a base semicircolare, disposte entrambe alla sommità della soluzione, colle basi in uno stesso piano orizzontale, cogli orli rettilinei contigui ma separati da un diaframma che penetrava nel liquido fino a poca profondità, e calcolando queste esperienze col metodo di Jahn. Spero ottenere risultati del tutto attendibili disponendo l'apparecchio entro un vaso di Dewar dimodochè sia meglio protetto dalle variazioni di temperatura dell'ambiente e sia quindi possibile usare correnti più deboli.

Siccome queste esperienze non possono finora paragonarsi neppure lontanamente con quelle di Jahn, eseguite col calorimetro di Bunsen e frutto di lungo e fecondo studio, mi gioverò per il calcolo di K dei valori da esso ottenuti.

Nella seguente tabella trovansi: nella 1ª colonna le intensità i in Ampères, della corrente che durava sempre un'ora; nella 2ª colonna le corrispondenti quantità di elettricità $3600\,i$; nella 3ª e 4ª colonna le quantità di calore C_a, C_c in calorie misurate dal calorimetro secondo che l'elettrodo contenuto in esso funzionava come anodo o come catodo; nella 5ª colonna la semi differenza $(C_a - C_c)/2$ cioè c'; nella 6ª colonna la differenza di potenziale che sarebbe necessaria affinchè le suddette $3600\,i$ Coulomb producessero elettricamente la quantità di calore c', cioè il valore cercato di K.

La quantità di calore C_a è composta del calore Joule prodotto dalla corrente in quella parte della soluzione che trovasi immersa nel calorimetro, (sia p. es. J) e del calore locale c', mentre C_c si compone ancora della quantità di calore J (invariata perchè le condizioni dell'apparecchio e l'intensità della corrente sono rimaste le stesse) diminuita della quantità c' che è scomparsa localmente. Si ha dunque $C_a = J + c'$, $C_c = J - c'$, $c' = (C_a - C_c)/2$ e per la (4): $K = c'/3600\,i \,.\, 0{,}24$.

	i	$3600\,i$	C_a	C_c	c'	K
Cu SO_4Cu	0,01411	50,76	80,81	75,60	2,605	0,216
	1736	62,64	145,30	139,36	2,97	0,198
	2446	88,20	229,35	221,18	4,085	0,193
Zn SO_4Zn	2413	86,76	212,25	203,46	4,395	0,212
	2452	88,20	221,34	213,13	4,105	0,148
Cd SO_4Cd	2425	87,30	219,11	212,11	3,50	0,167
	2408	86,76	222,28	215,43	3,425	0,165

Il valore di K così ottenuto, circa 0,2 Volt, è approssimativamente uguale a quello ottenuto colla formula di Hehlmoltz, ciò che è un argomento in favore della sua esattezza. In quanto alle piccole differenze che osservansi fra questi valori come anche nei valori ottenuti pei diversi metalli esse possono derivare o dalla difficoltà delle determinazioni, (poichè la quantità di calore c' che si vuol misurare è unita ad una quantità di calore accessoria, circa 14 volte maggiore) oppure dalla non rigorosa esattezza delle ipotesi su cui è basato il calcolo.

In quanto al significato di K ossia alla causa del calor locale c', si potrebbe supporre che esso fosse dovuto a reazioni chimiche secondarie che producessero un assorbimento di calore presso l'anodo ed uno sviluppo presso il catodo, il quale calore dovrebbe esser dedotto nel calcolo della forza elettromotrice perchè queste reazioni non contribuirebbero a produrre corrente. Contro questa ipotesi, che richiederebbe d'esser completata coll'indicare la reazione e dimostrarne l'esistenza, sta il fatto che c' rimane approssimativamente lo stesso per metalli diversi che nelle loro combinazioni sviluppano quantità di calore molto differenti.

Una spiegazione della suddetta costanza approssimativa potrebbe essere la seguente.

Hehlmoltz, per spiegare la forza elettromotrice di contatto fra i metalli, ha supposto che esista fra questi e l'elettricità un attrazione diversa a seconda dei metalli, la quale, ammessa l'inesistenza della forza elettromotrice di contatto, può servire per spiegare quella termoelettrica.

Ammessa questa attrazione, per ottenere la quantità d'energia fornita dalla combinazione di 1 gr. equiv. di zinco cogli ioni SO_4 bisognerà dedurre dall'energia C' prodotta dalla combinazione, quella occorrente per superare l'attrazione dello zinco per l'elettricità positiva che abbandona l'elettrodo; essa sarebbe rappresentata da c'. Secondo quest'ipotesi il calore locale c' rappresenterebbe presso l'anodo il calore d'evaporazione (o di passaggio dal metallo all'elettrolito) dell'elettricità positiva e presso il catodo quello di condensazione della stessa elettricità.

Concludendo dai suddetti calcoli risulterebbe:

1°) che la differenza di potenziale fra un metallo ed una soluzione d'un suo sale è, con una certa approssimazione, proporzionale al calore di combinazione e soluzione del metallo per grammo-equivalente colla parte elettronegativa del sale, ossia approssimativamente uguale a questo calore espresso in Joules, diviso per l'unità elettrochimica d'elettricità espressa in Coulomb;

2°) che la proporzionalità e l'uguaglianza suddette divengono esatte quando s'aggiunge alla differenza di potenziale circa 0,2 Volt, oppure si deduce dal calore di combinazione la corrispondente quantità di calore che suppongo venga impiegata ad allontanare l'elettricità positiva dal metallo superando la reciproca loro attrazione, o venga prodotta nel passaggio inverso.