

L'energia chimica smentisce il motore perpetuo

Nel 1800 con una lettera alla Royal Society, Volta comunica l'invenzione della pila; ad oggi non esiste ancora una teoria che ne spieghi il funzionamento in modo esauriente.

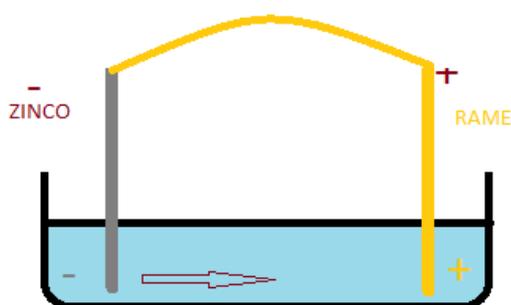
La scoperta della pila è fortemente legata alla disputa tra Galvani e Volta, che spinge quest'ultimo ad effettuare studi su combinazioni tra metalli e metalli liquidi per capire quali tra queste fossero elettricamente attive o neutre. Ciò permette a Volta di osservare che posti a contatto due metalli, con un potenziale di estrazione differente, che indica l'energia minima necessaria per estrarre un elettrone dall'atomo e portarlo a distanza infinita, questi danno origine ad una differenza di potenziale (ΔV) che è la base del flusso di corrente; infatti gli elettroni tendono a muoversi da un materiale con un certo potenziale ad uno con potenziale minore. Inoltre egli formula due leggi ossia:

-la ΔV dipende esclusivamente dal tipo di conduttore e dalla temperatura

-la ΔV non dipende dall'area e dalla forma della zona di contatto e da un'eventuale ΔV rispetto alla terra applicata ai due conduttore

Siccome ogni materiale ha il proprio potenziale di estrazione è possibile compilare una tabella che stila una classifica dell'entità dell'effetto volta generato preso un materiale campione. Grazie a ciò si possono costruire pile anche con metalli differenti rispetto a quelli utilizzati originariamente, cioè rame e argento successivamente sostituito con lo zinco.

Fatte queste premesse lo studio della pila equivale allo studio di una coppia voltaica, cioè un elettrodo di rame ed uno di zinco immersi in un elettrolito (una soluzione acidula), come si può osservare in figura.



Una tipica pila è una serie di coppie voltaiche poste una sopra l'altra, tuttavia esistono molteplici modelli, come le pile in serie, quelle con due soluzioni o a secco. In questa relazione mi limito ad effettuare osservazioni riguardo alla coppia voltaica che schematizza i primi due modelli citati.

Volta scrive "*...Questa circolazione senza fine del fluido elettrico (questo moto perpetuo) può apparire paradossale, può non essere esplicabile: ma essa è nondimeno vera e reale...*" infatti egli considera la propria invenzione un motore perpetuo, la pila avrebbe dovuto continuamente generare energia elettrica senza sottrarne un corrispettivo in un altro ambito. Questo scatena un notevole interesse in Davy, Faraday, Kelvin che spiegano il fenomeno

della “creazione dell’energia” sviluppando una teoria chimica. Essi sostengono che l’energia chimica, causata dalle reazioni chimiche tra l’elettrolito ed elettrodi, si trasforma in energia elettrica. Volta dal canto suo non accetta l’esistenza delle reazioni chimiche, ma grazie alla spiegazione fornita dai tre fisici il principio di conservazione dell’energia è salvaguardato.

Senza entrare troppo nel dettaglio la teoria può essere schematizzata nel modo seguente:

il rame in seguito alla reazione chimica che avviene con l’elettrolito si carica positivamente perché cede un elettrone, mentre lo zinco negativamente perché assorbe ioni, questa reazione continua fino al raggiungimento di un equilibrio tra la reazione chimica e l’attrazione elettrostatica. In questa fase non si ha ancora il passaggio di corrente, che avviene soltanto alla chiusura del circuito (collegando lo zinco al rame attraverso un filo di rame). Il rame ha un potenziale più basso rispetto allo zinco pertanto le cariche si spostano dal polo negativo a quello positivo, si è generata in questo modo la corrente. In questo quadro si spiega quindi il ruolo dell’elettrolito che funge da connettore tra i due elettrodi, favorisce infatti il flusso di cariche causando le reazioni chimiche. Questo approccio permette di spiegare anche la generazione della forza elettromotrice, pecca della teoria di Volta che non accetta le reazioni chimiche.

Inoltre come riprova del fatto che tale oggetto non sia un motore perpetuo si osserva che i metalli subiscono l’ossidazione dovuta all’acido, infatti le reazioni chimiche raggiunto uno stato di equilibrio si arrestano e non si ha più il flusso di elettroni quindi di corrente. La coppia presa in esame è in grado di fornire una ΔV di 1,1 V, come già citato precedentemente variando gli elettrodi si possono ottenere tensioni differenti e costruire diversi tipi di pile, per esempio si possono prendere come elettrodi monete di rame, chiodi e come elettrolito limoni, patate o pomodori e costruire una pila in grado di accendere un led.

Un altro approccio che nega il fatto che la pila sia un motore perpetuo, ma che l’energia elettrica proviene da energia chimica, è quello di Nernst. Egli ha sviluppato la teoria osmotica, il cui cardine principale è che i metalli immersi in una soluzione hanno una specie di tendenza a cedere i propri atomi carichi al liquido (come un liquido nel vuoto ha la tendenza ad evaporare), detta tendenza alla dissoluzione. Considerando la coppia voltaica Nernst spiega che lo zinco è carico negativamente perché cede ioni positivi all’elettrolito, in questo modo si genera una differenza di potenziale tra liquido e metallo, fino a che una forza elettrica compensa la tendenza alla dissoluzione; inserendo poi il rame (che ha meno tendenza alla dissoluzione rispetto allo zinco) questo acquista un potenziale minore rispetto al liquido, ma maggiore dello zinco (perché cede meno ioni positivi). ora chiudendo il circuito lo zinco riceverà cariche positive da rame per attenuare la differenza di potenziale con il liquido. In questo modo si spiega la creazione della forza elettromotrice.

Un altro aspetto interessante è il fatto che sapendo le energie in gioco nei vari processi chimici si può calcolare il valore della forza elettromotrice, problema affrontato a livello teorico da Kelvin, il quale però ottenne risultati errati. Tale quesito interessò anche Helmholtz che sviluppò una teoria termodinamica della pila e riesce a correggere le conclusioni di Kelvin. La pecca di questo approccio è che non fornisce alcuna spiegazione riguardo alla formazione della forza elettromotrice, ma ne dà soltanto una previsione quantitativa. Egli suppone che la pila si trovi inizialmente a temperatura ambiente T , a causa delle reazioni chimiche passa da uno stato I ad uno stato II, assorbendo calore Q che causa una modifica dell'energia interna E_i e una produzione di lavoro L , legati dal primo principio della termodinamica. Ora si suppone che la pila passi ad uno stato infinitamente vicino al secondo che chiamo II', si ha un aumento di temperatura ($T+dT$) ma nessuna produzione di lavoro. Poi la pila passa a uno stato I' con una trasformazione isoterma, assorbendo lavoro dL , cede energia all'esterno con una conseguente variazione dell'energia interna; per poi tornare allo stato iniziale I con un abbassamento della temperatura ma con lavoro pari a 0. Grazie a questo ciclo, ai principi della termodinamica Helmholtz fornisce la formula necessaria per operare delle previsioni sui valori della forza elettromotrice: $L+E_i=T(dL/dT)$.

In queste teorie esaminate si possono rilevare delle pecche, nessuna infatti dà una descrizione esauriente dei processi che regolano la pila di Volta. Tuttavia solo Volta considera la propria scoperta come un motore perpetuo, non accettando così il principio di conservazione dell'energia.