RICERCHE TERMICHE SULLE CORRENTI IDRO-ELETTRICHE,
DEL SIG. A. FAVRE.

(*Annales de Physique et de Chimie*; 3^e serie, tom. 40, p. 125)

Dopo aver passato in rivista i risultati ottenuti intorno a questo argomento dai Fisici Peltier, Joule, Bequerel, Matteucci, De la Rive, Botto, ecc., il sig. Favre descrive diligentemente l'apparecchio di cui si è servito per le sue ricerche su questo soggetto, il metodo tenuto nella effettuazione delle sue esperienze, e i risultati numerici a cui è giunto e dai quali risulta, che la totalità del calore sviluppato nell'insieme del circuito di una pila, per una data azione chimica, è sempre costante, qualunque sia la resistenza del circuito stesso, e, che nel caso di una coppia zinco-platino e per un'azione corrispondente allo sviluppo di un grammo d'idrogeno, è uguale a 18137 unità di calore. Poi prosegue come appresso.

CONSEGUENZE DELLE ESPERIENZE E DISCUSSIONE. — Si vede che le mie esperienze vanno d'accordo con le vedute emesse da Joule, poichè si trova nel liquido della coppia e nell'arco interpolare qualunque egli sia, la totalità del calore che la sola azione chimica sarebbe capace di sviluppare. Il calore limitato al liquido della coppia e quello che nasce dalla resistenza del filo metallico, sono sempre complementari per fornire il calore totale dovuto alla somma delle azioni chimiche.

Questa specie d'intuizione del fisico inglese non era però stata, mi sembra, verificata con esperienze rigorose; era necessario fornire una dimostrazione più positiva, ed è questa, io credo, che risulta dal mio lavoro.

Partendosi dal principio che abbiamo enunciato e che è abbastanza provato dalle esperienze, si può discutere e ricercare la parte delle varie azioni chimiche che possono intervenire nella produzione degli effetti calorifici di una coppia voltaica.

Esperienze di questa natura erano necessarie per sottomettere ad una confutazione definitiva una opinione emessa da Faraday, e che i fatti sino ad ora conosciuti non erano sufficienti ad abbattere.

Questa opinione consisteva in ammettere che l'ossidazione sola del metallo di una coppia voltaica sviluppa la corrente e che la dissoluzione dell'ossido formato nell'acido non aggiunge alcuna azione nella sua produzione.

La quantità di calore che si produce in virtù delle azioni chimiche in una coppia voltaica, zinco e platino, immersa nell'acqua acidulata con acido solforico, è, come abbiamo veduto, per ogni equivalente, ossia per 33 grammi di zinco disciolto,

18137 unità di calore.

Questo numero è uguale ad $A+B-D$.

A essendo l'equivalente calorifico dell'ossido di zinco anidro:

B il calore sviluppato per la combinazione dell'ossido di zinco anidro con l'acido solforico allungato:

D essendo l'equivalente calorifico dell'acqua:

$A=42451$, $B=10455$, $D=34462$.

Partendo dal mio principio ed ammettendo l'opinione di Faraday, la quantità di elettricità sviluppata non potrebbe dar luogo, nel circuito, ad uno sviluppo di calore superiore a

$42451-34462=7989$ unità,

vale a dire alla differenza fra l'equivalente calorifico dello zinco e l'equivalente calorifico dell'acqua. Ora, l'esperienza mi ha dato sino a

9685 unità

per il calore sviluppato nella parte resistente del circuito, riportando sempre i risultati ad un equivalente di zinco disciolto.

È dunque bene evidente che la sola ossidazione dello zinco non basta per render conto degli effetti generati dalla corrente. L'effetto che si aggiunge al primo, proviene dal calore della combinazione dell'acido solforico e dell'ossido di zinco.

Si può d'altra parte, come sappiamo, riguardare la reazione come una semplice sostituzione dello zinco all'idrogeno dell'acido solforico SO^4H , il che costituirebbe una reazione unica.

Io farò rimarcare che avrei potuto porre in gioco al di fuori del calorimetro delle quantità di calore ancora più considerabili,

impiegando dei fili di più piccolo diametro o di più grande lunghezza, e per conseguenza offrendo alla corrente una più forte resistenza. Io mi sono proposto di ritornare sulla determinazione della massima quantità di calore che si può raccogliere a distanza dal luogo ove si esercita l'affinità chimica che produce la corrente.

Pertanto sempre col medesimo principio posto più in alto, si può render conto di alcuni effetti conosciuti dagli elettro-chimici, e di cui non si era ancora, a mio parere, potuto dare una spiegazione soddisfacente.

Tale è, per esempio, l'impossibilità di decomporre l'acqua in un voltmetro, allorchè non si fa uso che di una sola coppia, zinco e platino, immersa nell'acqua acidulata con acido solforico; impossibilità che non esiste più allorquando la medesima coppia unica pesca simultaneamente nell'acqua acidulata di acido solforico ed acido azotico insieme. La medesima cosa ha luogo in una coppia della pila di Grove, ove questi due liquidi acidi si trovano separati da un diaframma o vaso poroso, l'elemento platino pescando nell'acido azotico.

Per render conto del fenomeno in questione rammenterò primieramente che un equivalente di zinco della coppia, disciogliendosi nell'acido solforico allungato e dando origine ad una corrente, non può mettere in libertà, come si è veduto, che

18137 unità di calore.

Ora, dietro la legge di Faraday, la corrente che decompone un equivalente di acqua nel voltmetro proviene dalla dissoluzione di un equivalente di zinco della coppia; di più egli ha dimostrato che un equivalente di acqua che si decompone dà luogo ad un assorbimento di calore uguale a

34462 unità.

Dunque il calore necessario per costituire allo stato libero l'idrogeno nel voltmetro non si trova nelle reazioni chimiche esercitate nella coppia *sotto l'influenza dell'acqua e dell'acido solforico solo*.

Egli è d'altronde evidente che il numero 34462 sarebbe esso stesso insufficiente, poichè dovrebbe essere aumentato della quantità di calore che deve necessariamente svilupparsi per la resistenza del conduttore liquido del voltmetro.

Si tratta ora di interpretare la possibilità di decomporre l'acqua con una sola coppia di Grove; in questo caso, ecco come si può concepire l'andamento del fenomeno.

Nella pila di Grove non vi ha sviluppo d'idrogene, perchè questo gas riduce l'acido azotico con formazione d'acqua e produzione di biossido di azoto. Se, per ipotesi, la segregazione dell'ossigene dell'acido azotico non fosse accompagnata da assorbimento di calore, la reazione nella coppia svilupperebbe **34462** unità di calore di più che nella coppia ad acido solforico solamente, perchè l'idrogene e l'ossigene si ricombinano; ma in realtà, la segregazione chimica dell'ossigene dell'acido azotico assorbe **6885** unità di calore per equivalente, che devono essere sottratte al calore sviluppato dalla solfatazione dello zinco, che cioè devono togliersi dal numero

52906

che rappresenta l'equivalente calorifico del solfato di zinco.

Si ottiene così

46021 unità

per la quantità di calore disponibile, corrispondente alla dissoluzione di un equivalente di zinco nella coppia di Grove. Si vede che questo numero sorpassa di troppo

34462 unità,

quantità di calore necessario per decomporre un equivalente di acqua nel voltmetro. Non è dunque da maravigliare che una sola coppia di Grove produca ciò che non si realizza in una sola coppia ove s'impieghi acido solforico soltanto.

La spiegazione da me data del vantaggio che presenta la pila di Grove (astrazione fatta dalla circostanza di un metallo chimicamente inattaccabile) parrà, io lo spero, abbastanza netta per essere adottata come preferibile a quella di De la Rive, di cui ho fatto menzione nella esposizione storica posta a principio di queste ricerche.

RIFLESSIONI SULLA TEORIA DELLA PILA. — Mi sia frattanto permesso di appoggiarmi alle nozioni già esposte per presentare una spiegazione più plausibile, a senso mio, di quella che è in corso.

relativamente agli effetti che si osservano nella decomposizione elettro-chimica dell'acqua nella coppia voltaica, e che si legano per conseguenza alla teoria della pila.

Mi si voglia in prima accordare, che gli elementi che compongono una data massa di molecole di acqua possono facilmente reagire fra di loro e con una grande indipendenza, allorchè una sola molecola della intiera massa perde uno dei suoi elementi. Se in una molecola qualunque di questa massa d'acqua si opera una segregazione di ossigene, questo effetto determinerà un assorbimento conosciuto di calore: quanto alla molecola d'idrogene che diventa libera, essa non apparterrà necessariamente alla medesima molecola d'acqua che ha perduto il suo idrogene; essa potrà benissimo appartenere ad un'altra molecola della massa d'acqua. La molecola che lascerà sviluppare il suo idrogene sarà designata dalla sua prossimità ad un corpo conduttore del calore, che lascerà passare per così dire *istantaneamente* ed *allo stato latente* tutto il calore necessario all'idrogene per costituirsi allo stato libero e che è generato dal lato dell'elemento attaccato.

In una coppia amalgamata, zinco e platino, per esempio, prima che il circuito sia chiuso non vi ha che tendenza alla combinazione; se si chiude il circuito, lo zinco si ossida a spese della molecola d'acqua la più vicina: vi ha sviluppo di calore, ma questo calore, per causa della poca conducibilità del liquido non può trasmettersi istantaneamente alla molecola d'idrogene immediatamente vicina; questo calore va a guadagnare la molecola la più vicina al platino, traversando il conduttore che gli offre un passaggio per così dire *istantaneo*, ed accade così che è su questo metallo che l'idrogene si sviluppa. È necessario dunque ammettere, mi sembra, che la corrente passa dallo zinco al platino nell'arco interpolare metallico, cioè *secondo una direzione opposta a quella che ordinariamente si ammette per convenzione*.

Definitivamente, la spiegazione proposta si aggirerebbe soprattutto sulla supposizione di un corpo metallico buon conduttore, capace di trasmettere per così dire *istantaneamente* all'idrogene il calore che gli è necessario per costituirsi allo stato libero, calore che non passerebbe con la medesima velocità da molecola in molecola elementare dell'acqua. In tutte le molecole d'acqua comprese fra i due metalli, possono operarsi dei movimenti delle molecole

elementari che non danno luogo ad alcuna corrente, poichè vi hanno simultaneamente delle segregazioni e ricombinazioni d'idrogeno e di ossigeno, il cui effetto si neutralizza.

Io insisto sulla necessità di ammettere la *simultaneità* di tutte le reazioni che hanno luogo nella coppia; perchè mi par difficile di spiegare senza questa i fenomeni chimici che danno origine alla corrente. In effetto, qualunque sia la tendenza dello zinco ad ossidarsi, l'ossidazione non può aver luogo senza l'intervento di una molecola di ossigeno, che l'acqua precedentemente scomposta può sola fornirgli; ma la molecola d'acqua, dal suo canto, non può essere decomposta senza che assorba 34462 unità di calore che la sola ossidazione dello zinco può sviluppare. Non esiste dunque ragione perchè la reazione incominci. Ma se s'interpone fra gli elementi che devono reagire un conduttore metallico infinitamente buon conduttore per rapporto al liquido della coppia, si distrugge l'ostacolo che si opponeva alle reazioni le quali, come io diceva, non possono comprendersi ammettendo una successione di effetti.

Ammettendo questo modo di vedere, si rende conto assai facilmente del fenomeno del trasporto apparente, e si è forzati ad ammettere, che tutto il calore proveniente dalla reazione chimica deve passare attraverso l'arco metallico secondo la direzione da me indicata.

Le medesime considerazioni mi sembrerebbero applicabili alle coppie voltaiche di diversa natura, e possono render conto dei risultati che si ottengono riunendo le coppie di seguito l'una all'altra per comporre una batteria voltaica.

Allorchè si ravvisano gli effetti prodotti dalle correnti della pila sotto il punto di vista delle ricerche esposte in questo lavoro, si vede che essi sembrano ridursi a due ordini di manifestazioni; le prime potrebbero esser considerate come dovute a delle *correnti di calorico latente*, avendo riguardo ai soli effetti calorifici sviluppati dalle resistenze dei conduttori metallici: le seconde manifestazioni potrebbero essere considerate come dovute a delle *correnti di affinità trasmessa*, dietro le sole azioni chimiche accusate dalle decomposizioni. Ma questi due ordini di manifestazioni provengono dalla medesima sorgente, l'azione chimica, per cui è naturale il riguardare, con Faraday, l'elettricità, il calore e la forza di segregazione molecolare della corrente come modificazioni di

un solo e medesimo agente, produttore ugualmente tutti gli altri fenomeni di cui tratta l'elettro-dinamica.

Queste riflessioni possono acquistare un nuovo interesse considerando i fenomeni delle correnti elettriche che possono stabilirsi in seno all'organismo animale e son collegati probabilmente da misteriosi legami colla trasformazione del calore o dell'elettricità in forza nervosa. Questo agente meraviglioso realizza, come sappiamo, delle azioni dinamiche incomparabilmente più energiche di quelle che deriverebbero, al di fuori della vita, dalla totalità di calore e di elettricità sviluppati dalle combustioni chimiche che si operano in seno dell'organismo.

Di fronte ai lavori di Joule e Mayer ed alle considerazioni suggerite da detti lavori a Clausius e Thomson, considerando soprattutto le esperienze più recenti e più delicate di Regnault, siamo condotti ad ammettere, dietro l'idee di questi dotti, un nuovo elemento nella discussione della teoria degli effetti dinamici del calore.

Bisognerebbe infatti concepire che durante li sviluppi di azioni dinamiche prodotte in seguito di fenomeni calorifici, vi abbia una certa quantità di calore che diviene *latente* fino a che l'azione dinamica si esercita, e che ritorna *sensibile* allorchè il *movimento* o il lavoro del motore è cessato.

Io ho dimandato a me stesso se l'insieme del calore sviluppato dall'azione della pila allorchè questa è applicata a produrre un certo lavoro motore in una macchina elettro-magnetica, fosse suscettibile di dimostrare in questi casi una perdita di calore indicata dal calorimetro.

Ho intrapreso qualche esperienza per questa via; ma fino ad ora, a ragione forse delle piccole dimensioni dell'involucro del calorimetro che non permette la collocazione che di una debole pila, le differenze si avvicinano troppo a degli errori possibili di osservazione. Le esperienze che io ho organizzate sopra una più grande scala mi permetteranno, io spero, di giungere a qualche conclusione a questo riguardo.

CONCLUSIONI.

Basandomi sui risultati offerti dalle esperienze descritte in questo lavoro, credo poter presentare le seguenti conclusioni:

I. L' unica sorgente degli effetti calorifici prodotti dalla pila è dovuta alle azioni chimiche generate dagli elementi in attività.

II. Tutte le azioni chimiche che prendono nascimento dalla coppia voltaica intervengono simultaneamente nella produzione della corrente.

III. Lo sviluppo di calore prodotto dal passaggio dell'elettricità voltaica attraverso i conduttori metallici, è rigorosamente complementario del calore rimasto negli elementi della pila, per formare una somma uguale al calore totale, corrispondente unicamente alle reazioni chimiche, indipendentemente da ogni elettricità trasmessa.

IV. Le decomposizioni chimiche, che può realizzare il passaggio della elettricità attraverso il circuito, pongono sempre in gioco le medesime quantità di calore, che accompagnano le segregazioni chimiche operate sotto altre influenze.

Il calore posto in gioco nell'atto di queste decomposizioni risulta sempre da una detrazione fatta al calore totale sviluppato dalle azioni chimiche dell'apparecchio voltaico.

Lo studio dei fenomeni termici che accompagnano la produzione delle correnti idro-elettriche, mi ha condotto ad esporre delle vedute che mi sono particolari, relativamente alla direzione della corrente ed al fenomeno del trasporto apparente dell'idrogeno nella decomposizione, per esempio, dell'acqua.