

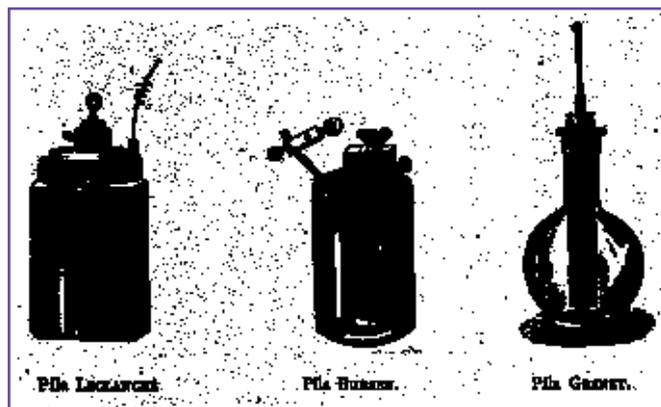


Generatori elettrochimici

Da Volta a oggi

di Guido Clerici

In occasione delle Celebrazioni Voltiane, molto è stato scritto sull'invenzione della pila. Nonostante gli sviluppi successivi, i generatori elettrochimici non hanno avuto una descrizione adeguata alla loro importanza nella storia della tecnologia elettrochimica. Questa sintetica rassegna vuole pertanto indicare i percorsi delle teorie elettrochimiche che hanno interpretato ed orientato il progresso.



Le tre pile più diffuse nel secolo XIX

Non si sono ancora spenti gli echi delle Celebrazioni Voltiane che, dal 1999, hanno rievocato la famosa lettera del 20 marzo 1800 a Sir Joseph Banks, presidente della Royal Society di Londra, nella quale Alessandro Volta annunciava l'invenzione di un "elettromotore che consentiva un flusso perpetuo" di elettricità.

L'elettricità, da statica con alte tensioni ed esigue quantità, diventava dinamica, con quantità e tensioni adatte all'esperimento ed alla pratica utilizzazione.

Nasceva l'elettrotecnica, cambiando ancor più del vapore il modo di produrre, di viaggiare, di vivere.

In queste ultime celebrazioni, la pila di Volta è stata ampiamente descritta in numerose pubblicazioni di genere storico o divulgativo, ma poco è stato detto delle pile che seguirono in tutto il secolo XIX, primarie o secondarie, cioè reversibili: gli accumulatori.

Eppure, negli anni che precedevano l'evoluzione dei generatori elettromagnetici (le "dinamo"), l'elettrotecnica si sviluppava utilizzando circuiti alimentati da pile di sufficiente affidabilità.

I primi a seguire la via tracciata da Volta

G. Clerici, Presidente del Com. tecnico 21 accumulatori del Cenelec Bruxell, Compagnia Generale Accumulatori Spa - Via D. Alighieri, 100/106 - 24058 Romano di Lombardia (BG) - clerici.g@libero.it.

furono i fisici della Royal Society a Londra, dove Carlisle e Nicholson, dopo poche settimane, riprodussero la pila, secondo quanto indicato nella lettera, confermandone le prestazioni.

Nei mesi seguenti, sempre a Londra, William Cruickshank e William Wollaston si misero all'opera per ottenere pile più potenti ed affidabili.

Da questo fervore di sperimentazione nacquero i primi elettromotori di potenza e di energia atti ad innescare lo sviluppo dell'elettrotecnica.

Nei laboratori della Royal Society a Londra, Wollaston perfezionò la pila a tazze di Volta, dotandola di elettrodi estraibili ed utilizzando un elettrolito con acido solforico e nitrico diluiti. Questo tipo di pila forniva corrente per le più importanti scoperte del tempo; Faraday la usò per i celebri esperimenti sull'induzione (1824) nei quali una corrente generata da "dieci elementi da quattro pollici quadrati" faceva deviare l'ago della bussola.

A Manchester, la stessa pila da "4 pollici quadrati" venne usata da Joule che, nel 1838, tentò di valutare il lavoro di un elettromagnete, sollevando "15 libbre di un piede il minuto", concludendo, un poco affrettatamente, che il rendimento era inferiore a quello di una macchina a vapore. Questo non impedì che Joule diventasse un pioniere dell'energetica, guadagnandosi il ricordo imperituro con l'unità di misura del lavoro o del calore: il "joule".

Una pila di questo tipo fu usata anche da Christian Oersted a Copenhagen, intorno al 1820, per stabilire le leggi dell'elettromagnetismo.

Simon Ohm, dopo aver constatato l'instabilità delle pile a colonna, impiegò una pila Wollaston (da 50 a 200 elementi) e, nel 1826 e nel 1833, pubblicò a Berlino la famosa legge sul "flusso della corrente", così come l'aveva chiamata Volta che arrivò ad intuirla un quarto di secolo prima.

Davy nel 1807, fece costruire una pila da 2.000 celle, con elettrodi di rame e di zinco di circa 100 metri quadrati, con la quale poté compiere l'elettrolisi di sali disciolti e fusi, isolando elementi prima mai visti: sodio, potassio, bario, magnesio.

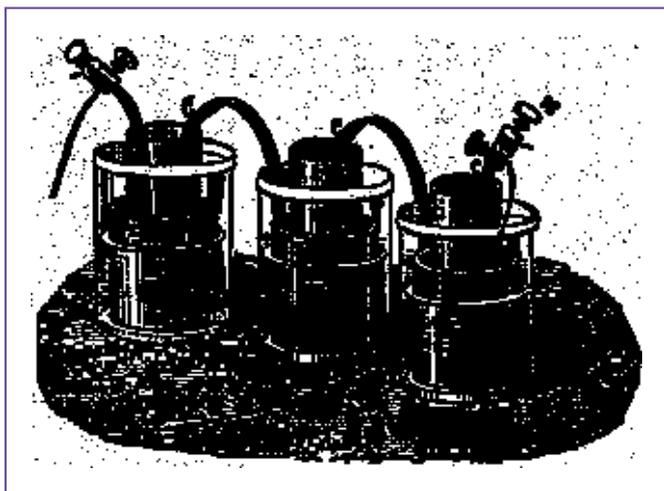
La pila di Davy, nel 1809 accese un luminoso "arco elettrico" detto voltaico in onore di Volta.

L'interesse di Napoleone I per l'elettricità non si limitò ai premi ed agli onori a Volta, ma valse al Davy il "Grand Prix du Galvanisme", benché fosse in corso una delle tante guerre tra Francia e Inghilterra.

Il successore di Davy alla presidenza della Royal Society fu Michael Faraday, uno dei padri fondatori dell'elettricità.

Davy usò per primo i vocaboli: circuito, cella elettrochimica, accumulatore, ma si deve a Faraday la gran parte della terminologia elettrica, da lui coniata consultando William Whewell, esimio grecista e professore al Trinity College di Cam-





La pila di Daniell, del 1836, una delle prime pile ad uso industriale, con elettrodi di zinco e di rame

bridge, oltre che eminente filosofo della scienza. A lui si devono i vocaboli: elettrodo, elettrolito, anodo, catodo e ione. Tuttavia il vocabolo "tensione" fu introdotto da Volta.

A Faraday dobbiamo la prima sistematizzazione dei fenomeni elettrochimici, le leggi sulle masse in gioco nell'elettrolisi e le relazioni coi pesi atomici, fondamentali per la fisica, nella quale prendeva corpo l'ipotesi della natura particellare dell'elettricità.

Ma l'evoluzione dell'elettrochimica continuò in Inghilterra con nuove, importanti scoperte.

A Londra, nel 1839, William Grove migliorò l'efficienza della pila, accoppiando anodi di zinco e di platino immersi in differenti elettroliti (acido solforico e nitrico), separati da un setto poroso, disposizione atta a ridurre la polarizzazione degli elettrodi.

Nello stesso anno, un battello elettrico, il cui motore era alimentato da queste pile, solcò il fiume Neva a S. Pietroburgo.

Sir William Grove va anche ricordato per aver sperimentato, nel 1839, una pila a gas (H_2 e O_2), constatandone la reversibilità; nacquero così la pila a combustibile e l'accumulatore. Inoltre Grove va ricordato tra i primi fisici per i quali il concetto meccanicistico cedette il passo all'energetica, come esposto nel suo "Correlation of physical forces" del 1847. Tra le più importanti "pile londinesi", quella che ebbe le maggiori applicazioni fu opera di Frederic Daniell. Egli, sulle orme di Grove, costruì, nel 1836, una pila a due elettroliti, nella quale l'anodo di zinco era immerso in una soluzione di solfato di zinco ed il catodo di rame, in una di solfato di rame. Ci sembra giusto qui ri-

cordare che tale disposizione era stata inventata nel 1822 da Giovanni Zamboni, di cui riferiremo più avanti. La pila Daniell, (detta a corrente costante), aveva caratteristiche di praticità e stabilità tali da diffondersi negli impianti telegrafici commerciali, sostituendo la pila Grove, costosa e poco pratica. La forza elettromotrice di questa pila (1,08 V) era così

stabile da costituire un campione standard. L'unità di misura della tensione (oggi, il volt) era chiamata "daniell", termine ancora in uso fino ai primi anni del secolo scorso.

Con una serie di pile Daniell, nel 1839, Robert Anderson, in Scozia, costruì un veicolo elettrico ritenuto il primo di una serie che procede tuttora avvalendosi di generatori sempre più efficienti.

In quegli anni, in Inghilterra, si svilupparono le prime applicazioni industriali della galvanica. L'elettrodeposizione dei metalli consentiva di argentare ogni sorta di oggetti domestici e decorativi. Questa tecnologia, nata a Birmingham per produrre il silver plated, si diffuse anche a Parigi, dove la ditta Christofle opera ancora in tal campo. Anche la stampa di disegni ebbe un decisivo impulso dall'incisione galvanica.

La diffusione di queste invenzioni, richiedendo grandi quantità di elettricità, portò ben presto a sviluppare generatori meno costosi delle pile. Il primo fu la macchina magnetoelettrica azionata a vapore, costruita da Prime a Birmingham nel 1842, trent'anni prima di Pacinotti.

Le prime applicazioni

La diffusione dell'elettromotore voltiano, nei laboratori francesi, iniziò dalle memorabili lezioni di Volta all'Institut de France nel novembre del 1801. Le pile usate da Volta per le dimostrazioni a Parigi furono pile a colonna di cento coppie, chiuse in una custodia metallica, (un esemplare è visibile al Tempio Voltiano a Como).

Tra i primi a ripetere gli esperimenti di Volta ci fu Gautherot che, nel 1802, costruì pile a tazze di migliorata efficienza,

usate anche per studiare l'elettrolisi dell'acqua e la conseguente reversibilità della "pila a gas" risultante.

A Parigi fu presto costruita (1808) una grande pila all'Ecole Polytechnique. Nel volume di George Singer, (tradotto in italiano nel 1819), questa batteria è descritta così: "Negli ultimi tempi è stato costruito per ordine del governo francese un grandissimo apparato voltiano. Consiste esso in seicento coppie di piani (piastre) aventi ognuno undici pollici di lato, così che tutti insieme presentano una superficie di cinquecento piedi. Furono essi a riserva di alcune modificazioni, disposti secondo il metodo esposto al capitolo uno di questa parte, allorché abbiamo descritto l'apparato inventato da Cruickshank. Indipendentemente dall'apparato a larghi piani, ne venne un altro di millecinquecento coppie di minore dimensione".

Antoine Becquerel, primo della famiglia che diede ben tre membri all'Accademia delle Scienze, studiò le pile, dando contributi teorici di cui il principale è una delle prime considerazioni sull'origine dell'elettricità, dalle reazioni chimiche agli elettrodi.

A Parigi, molti elettrochimici esploravano la possibile utilizzazione di coppie di metalli e di elettroliti nelle pile. Ne seguirono le due grandi invenzioni di Gaston Planté con l'accumulatore al piombo e di Georges Leclanché con la pila allo zinco/biossido di manganese. Riteniamo tuttavia più conveniente trattarne diffusamente in seguito, poiché i due generatori citati sono tra i pochi rimasti nell'attuale pratica industriale.

Georges Grenet, nel 1896, migliorò la pila Bunsen sostituendo il corrosivo acido nitrico con il bicromato potassico. Questa pila dava corrente a migliaia di impianti di campanelli e segnalazioni ancor prima della diffusione delle pile Leclanché.

Vorremmo qui ricordare la pila di Lalande-Chaperon (1881), perché fu la prima ad utilizzare la coppia ossido di rame/zinco in elettrolito alcalino, la cui reversibilità diede origine agli accumulatori alcalini, basati su idrossidi di nichel al positivo e cadmio o ferro al negativo. Uno dei primi sottomarini, il Gimnote della Marina Francese (1887), all'origine navigava con l'energia di questi generatori, prima che fosse usato l'accumulatore al piombo.

A proposito della propulsione elettrica dei sommergibili, vogliamo citare Jules Verne, che nel celeberrimo "Vingt mille lieues sous les mers" (1867) ci dà un'in-





interessante anticipazione dei generatori elettrochimici ad alta energia. Il capitano Nemo descrivendo l'apparato motore del Nautilus, dice: "Les piles au sodium doivent être considérées comme les plus énergiques, et que leur force électromotrice est double de celle des piles en zinc".

Un secolo dopo, nel 1967 la Ford brevettò la coppia sodio-zolfo, che diede origine ad accumulatori che suscitano grande interesse e a costosi tentativi di sviluppo industriale per la trazione elettrica stradale.

Tra le anticipazioni di Verne non si può dimenticare che nel celebre romanzo "L'isola misteriosa" (1874), il protagonista, l'ingegnere americano Cyrus Smith, profetizza "le combustible de l'avenir: l'eau, décomposée par l'électricité, qui sera devenue alors une force puissante et maniable". Ed è ciò che oggi si dice delle pile a combustibile.

In Europa...

In Germania, i primi generatori elettrochimici furono studiati da Joseph Sistenden, precursore della coppia piombo/biossido di piombo. Sistenden sostituì nella pila Grove il platino con il comune piombo (1854) rendendola ricaricabile e ponendo così le basi per l'invenzione di Planté che sviluppò l'accumulatore al piombo, tuttora incontrastato per l'accumulo di grandi quantità di elettricità.

Wilhelm Ritter, allievo del famoso Humboldt, all'Università di Jena, dopo gli esperimenti sulla pila a "secco" con i quali caricava le "bottiglie di Leyda", confermando l'identità con l'elettricità statica, costruì una "pila ricaricabile", che ancora oggi è visibile nel Tempio Voltiano a Como. Essa era costituita da dischi di rame ossidati su una faccia.

Ritter studiò le "catene metalliche e, tra i primi, individuò le "azioni chimiche" alla base della produzione di elettricità nella pila, notando l'elettrolisi dell'acqua al passaggio della corrente, come fenomeno inverso alla sua produzione. La classificazione voltiana dei metalli nell'ordine delle "tensioni di contatto" fu identificata anche da Ritter con la serie delle affinità dei metalli stessi con l'ossigeno.

Una pila che ebbe diffusione commerciale fu inventata nel 1841 da Wilhelm Bunsen, professore a Gottinga ed Heidelberg. Questa utilizzava anodi di zinco, acido nitrico e catodi di carbone. La sua energia e potenza specifiche, oltre alla stabilità della tensione di scarica, la

Cronologia delle invenzioni			
	Inventore	Data	Luogo
<i>Pila</i>			
Pila a colonna Zn-Cu	Volta	1799	Como
Pila di potenza Zn-Cu	Cruikshank	1802	Londra
Pila reversibile Cu/CuO	Ritter	1803	Weimar
Pila di potenza Zn-Cu	Berzelius	1803	Stoccolma
Pila di potenza Zn-Cu	Davy	1807	Londra
Pila "a secco" ad alta tensione Cu-Zn	Zamboni	1812	Verona
Pila a "truogolo"	Wollaston	1816	Londra
Pila Zn-Cu (2 elettroliti)	Daniell	1836	Londra
Pila Zn-C/HNO ₃	Bunsen	1841	Heidelberg
Pila reversibile Pb/PbO ₂	Sistenden	1854	Kleve
Pila Zn-Cu in H ₂ SO ₄ e KCrO ₂	Grenet	1856	Parigi
Pila Zn-MnO ₂	Leclanchè	1868	Parigi
Pila all'ossido d'argento	Ruben	1950	Usa
Pila Zn-MnO ₂ alcalina	Mallory	1960	Usa
Pila Li/MnO ₂	vari	1970	Usa/Giappone
<i>Accumulatori</i>			
Accumulatore Pb/PbO ₂	Planté	1860	Parigi
Accumulatore Cd-Ni in elettrolita KOH	Jungner	1900	Stoccolma
Accumulatore Fe-Ni in elettrolita KOH	Edison	1901	Menlo Park NJ
Accumulatore Ni (idruri metallici)	Ovonic	1970	Usa
<i>Pila a combustibile</i>			
Pila reversibile H ₂ /O ₂	Grove	1839	Londra
Pila con elettrolita alcalino	Bacon	1932	Londra
Pila di Braus e Preis	Braus e Preis	1937	Germania
Pila a elettrolita polimerico	General Electric	1960	Usa

fecero preferire per lungo tempo, nonostante le fastidiose esalazioni.

Diremo più avanti come in Germania nella seconda metà del secolo XIX furono poste le basi concettuali delle funzioni elettrodiche. Qui ricordiamo che la conduzione ionica nell'elettrolito fu compresa grazie agli studi di Hittorf e di Kohlrausch.

In Svezia il grande chimico Jacob Berzelius, fu tra i primi ad occuparsi della scoperta voltiana. Alla Società Galvanica Svedese, a Stoccolma, una grande pila permetteva (1803) di isolare metalli alcalini mediante l'elettrolisi dei sali fusi.

In Italia, precursore di Volta nel riconoscere gli effetti fisiologici di deboli correnti galvaniche, fu il fisico fiorentino Giovanni Fabbroni, che aveva già intuito nel 1800 la causa chimica di queste correnti (... l'ossidazione di due metalli dissimili...).

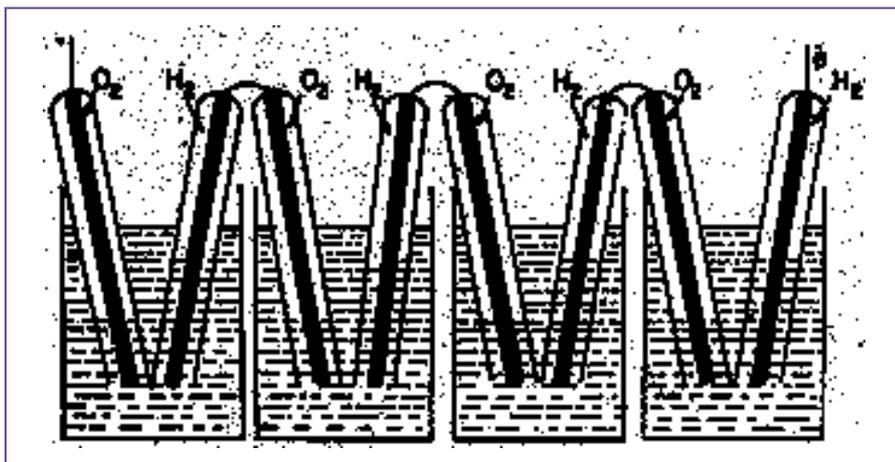
Ma nel nostro Paese, dopo la fondamentale invenzione voltiana, non si svilupparono generatori elettrochimici di particolare importanza, anche se troviamo lavori sperimentali considerevoli.

Citiamo tra questi Leopoldo Nobili, che nel 1832 a Firenze, studiava la formazione di ossidi colorati su lastre metalliche (gli anelli di Nobili) utilizzando "dodici elementi alla Wollaston eccitati al solito con acido solforico ed un sessantesimo di acido nitrico".

In quegli anni, la sola pila italiana che non può essere dimenticata fu opera di Giuseppe Zamboni, professore a Verona. Egli deve essere ricordato per l'ingegnosa invenzione, nei primi anni del secolo, di un particolare tipo di pile a colonna: le pile cosiddette "a secco", costituite da colonne di centinaia di sottili dischi di stagnola spalmati di una miscela a base di polvere di carbone, con strati interposti di fibre appena umide.

Il numero elevato (oltre 1.000) dei dischi in serie consentiva tensioni superiori ai 1.000 V, tali da poter essere utilizzate per esperimenti di elettrostatica che confermarono l'identità dei "fluidi elettrici", già stabilita da Volta, dando origine ad una delle prime unificazioni di forze. In un carteggio tra Zamboni e Volta, è interessante notare come quest'ultimo sug-





Schema della prima pila a combustibile costruita da Grove, nel 1839. Le linee scure sull'asse dei cilindri, rappresentano gli elettrodi di platino dove si sviluppano l'idrogeno al negativo e l'ossigeno al positivo

gerisca "il manganese nero che supera nella facoltà elettromotrice il miglior carbone". Volta nelle sue accurate sperimentazioni, aveva già trovato che il biossido di manganese costituisce il miglior catodo per le pile, tanto che è ancora usato per i miliardi di pile oggi prodotte. Dopo oltre un secolo, la pila Zamboni fu riesumata e riprodotta in Inghilterra durante la Seconda Guerra, nei Laboratori di Ricerca dell'Ammiragliato, per i convertitori portatili di immagini all'infrarosso, che necessitavano di tensioni di molte migliaia di volt.

L'accumulatore al piombo

L'accumulatore al piombo merita una particolare attenzione in questa rassegna per la sua posizione dominante. Basti pensare all'avviamento degli autoveicoli per valutarne la diffusione nel mondo in centinaia di milioni.

Gaston Planté studiò le correnti secondarie ottenute da coppie di metalli, precedentemente sottoposte al passaggio di corrente, operando con diversi elettroliti. Il piombo, in acido solforico, accoppiato con altro piombo ossidato, forniva tensioni e durate di scarica tra le maggiori. Planté si rese conto della praticità della sua invenzione, infatti, la coppia era ottenibile da un solo metallo di basso costo e facilmente lavorabile. Nel marzo 1860 presentò il suo accumulatore all'Accademia delle Scienze di Parigi, ma non volle mai proteggere il trovato con un brevetto.

Fu finalmente possibile accumulare grandi quantità di elettricità ad un costo sostenibile e si poterono quindi dotare i generatori elettromagnetici di una batte-

ria per riserva e livellamento, costituendo le prime centrali in corrente continua. Vogliamo qui ricordare un duplice primato dell'elettrotecnica italiana: a Milano nel 1883 fu costruita la prima centrale elettrica d'Europa, per opera di Giuseppe Colombo allora direttore dell'Istituto Superiore di Ingegneria, come ricorda una targa marmorea in Via Santa Radegonda. La centrale, che comprendeva sei gruppi (macchina a vapore-dinamo: 125 volt, 900 ampere in totale) servì dapprima all'illuminazione del centro e dei teatri di Milano. Negli anni successivi la richiesta di energia elettrica impose la costruzione della centrale idroelettrica di Paderno d'Adda, ma a Santa Radegonda rimase un altro primato: le vecchie macchine a vapore scomparvero e si installò una stazione di trasformazione della corrente trifase proveniente da Paderno. Gruppi rotanti provvedevano alla conversione in corrente continua per l'illuminazione pubblica e per la rete tranviaria.

Per costituire una riserva per le punte di carico e per la continuità del servizio, nel 1900, fu installata la più grande batteria di accumulatori al piombo esistente in Europa. L'impianto era costituito da una sezione alla tensione della rete tranviaria a 550 volt con una capacità di 3.500 amper-ora e da un'altra sezione da 2.000 amper-ora a 125+125 volt per la rete di illuminazione. Gli elementi di accumulatore erano stati prodotti dalla Società Generale Accumulatori Tudor. L'intera batteria era costata più di un milione di lire, somma equivalente a circa sette miliardi attuali e servì fino al 1930, quando fu demolita la centrale per far posto al cinema teatro Odeon.

Ci sembra a questo punto interessante dare alcune notizie sull'industria degli accumulatori al piombo nei suoi primordi. Dopo una ventina d'anni dall'invenzione di Planté il francese Camille Faure ed il belga Henry Tudor, nel 1880, brevettarono e produssero industrialmente apparati che consentivano di accumulare energia elettrica in quantità rilevante a costi accettabili. Lo sviluppo tecnologico avvenne principalmente per opera di due ditte: a Clichy in Francia, la Fulmen e a Hannover in Germania, la Accumulatoren Fabrik Aktiengesellschaft.

La rivista Scientific American, ancor oggi tra le più pronte a dar notizia dei progressi tecnologici più significativi, nel numero di giugno del 1881, riportò: "A battery composed of Faure's cells and weighing 150 lb, is capable of storing up a quantity of electricity equivalent to one horse power for one hour". Ciò portava ad una densità di energia non molto lontana da quella delle attuali batterie stazionarie. (12 kWh/t).

L'industriale svizzero Giovanni Hensemberger, che aveva impiantato a Monza una fabbrica di telai, dopo una visita alla Esposizione della Elettricità di Francoforte nel 1891 intuì le grandi possibilità degli accumulatori al piombo e nel 1892 fu costituita la Società Hensemberger, attiva in Monza fino al 1975, il cui marchio è tuttora utilizzato per le batterie per autoveicoli.

Sulla base di accordi tecnici con la Società Gottfried Hagen di Colonia, vi si produssero batterie per l'illuminazione di vetture ferroviarie e di batterie per veicoli elettrici per l'Esercito e la Marina Militare. Sempre in quel periodo, la già citata Accumulatoren Fabrik (Afa) che già forniva la nascente industria italiana, iniziò un'attività a Genova-Pegli. Il successo dell'iniziativa portò nel 1907 alla costituzione di una Società (la Tudor di Melzo) nella quale, con Afa, socio di maggioranza, c'erano diverse imprese italiane tra cui la Edison che ne divenne in seguito proprietaria fino al 1972.

Alla fine del secolo XIX ed ancor di più nei primi anni del secolo successivo, le vetture elettriche usavano accumulatori al piombo. Negli Stati Uniti ne circolavano alcune migliaia e si prevedeva che il maggior consumo di energia elettrica sarebbe stato per i veicoli elettrici stradali. Il capo officina della Edison Electric era Henry Ford, che già progettava l'applicazione del motore a combustione interna che si stava sviluppando in Europa. Ma nel 1897, nonostante le generose offerte





di Edison, Ford, si mise in proprio. Entrambi avevano capito che la limitazione era il peso della batteria. Edison continuò, tentando la via dell'accumulatore "leggero", e nel 1901, brevettò l'accumulatore al ferro-nichel.

Gli accumulatori all'idrossido di nichel in elettrolito alcalino (idrossido di potassio), furono sviluppati negli ultimi anni del secolo scorso e brevettati quasi contemporaneamente da Jungner (brevetto svedese 22/1/1901) e da Edison (brevetto Usa 16/7/1901). Edison sperimentò decine di coppie di metalli e di elettroliti alla ricerca di un accumulatore leggero e continuò a migliorare gli elettrodi del sistema Ni-Fe che sopravvisse negli Stati Uniti fino agli anni cinquanta, mentre Jungner adottò anodi al cadmio o a miscela di ferro-cadmio con vantaggi di minor aut scarica, rendimento energetico (carica/scarica) e durata di vita. Il sistema ebbe quindi l'impulso decisivo con l'uso di supporti in nichel sinterizzato per le materie attive (positive e negative) messo a punto nel 1928 in Germania alla I.G. Farben.

Le piastre sinterizzate consentono eccellenti prestazioni di potenza specifica e sono tuttora utilizzate per gli elementi di accumulatori al nichel-cadmio. I milioni di piccole batterie per apparecchi portatili usano oggi un sistema di supporto in rete di nichel o di una materia plastica (plastic-bonded) il teflon: sistema sviluppato negli Stati Uniti intorno al 1975 e perfezionato in questi ultimi anni da accumulatori utilizzando idrogeno assorbito in leghe metalliche. Essi vengono, infatti, chiamati "a idruri metallici", materiali ecologicamente più compatibili del cadmio.

La pila Leclanché

Un altro generatore merita una particolare attenzione: la pila Leclanché.

La tecnologia richiedeva sorgenti d'elettricità sempre più affidabili, economiche e di pratico impiego. Le pile esaminate prima, ideate da Bunsen, Daniell e Grenet servivano allo scopo, ma presentavano molti inconvenienti.

Un ingegnere telegrafico francese, Georges Leclanché, esperto in chimica, sviluppò nel 1868 una pila progenitrice dei miliardi di pile oggi prodotte.

L'elettrodo positivo era costituito da una barra di carbone di adatta qualità, circondato da biossido di manganese in granuli che ossidava l'idrogeno sviluppato. Il fenomeno della polarizzazione, indotta dallo sviluppo di gas agli elettrodi,

aveva portato all'uso di biossido di manganese, composto già notato da Volta per la sua "elettropositività". Per ridurre l'autoscarica a circuito aperto, lo zinco era trattato con mercurio ("amalgamato"). Tale procedimento, usato fin dal 1828 dagli inglesi Kemp e Sturgeon per le pile Daniell e Grenet, fu utilizzato fino al 1990, ed ora è sostituito da additivi organici fluorurati.

Il successo di Leclanché si basava sulla coppia zinco/biossido di manganese, ma con un elettrolito (cloruro di ammonio) non aggressivo come gli acidi forti delle altre pile.

Questo tipo di pila si diffuse anche negli impianti domestici di suonerie ed iniziò la sua evoluzione verso le attuali "pile a secco" nelle quali l'elettrolito è assorbito in una miscela di carbone, biossido di manganese e prodotti gelificanti. Oltre alle applicazioni telegrafiche e telefoniche, le pile a secco, rese maneggevoli, ne consentirono l'uso per le lampade portatili che ancora oggi sono l'applicazione più diffusa insieme con quelle per le radio a transistor e per i giocattoli.

Si può chiudere questa sintetica rassegna con i sistemi al litio, elemento in cima alla scala energetica, ma non utilizzabile con elettroliti acquosi. La diffusione di apparati portatili, negli anni seguenti il 1981, richiedeva generatori primari e secondari di energia specifica e ciclabilità maggiori di quelle disponibili con piombo e nichel-cadmio. Principalmente in Giappone furono sviluppati e rapidamente industrializzati sistemi con litio al positivo (metallico o ione) e materiali grafittici al negativo. Per l'elettrolito fu usato polietilene carbonato, invece di acqua con sali di litio in soluzione.

Per non limitarci ad una cronologia vorremmo aggiungere qualche considerazione sulle feconde discussioni sull'origine dell'elettricità.

La discussione protrattasi fino ai nostri tempi tra i sostenitori delle voltiane "teorie del contatto", italiani e tedeschi, ed i sostenitori della "teoria chimica" inglesi e francesi, fu feconda di risultati teorici e pratici come quella tra Galvani e Volta.

L'effetto Volta consisteva nel lavoro elettrico compiuto nel passaggio di cariche da un metallo ad un altro metallo dissimile. Nel congresso internazionale di fisica a Como nel 1927 per il centenario della morte di Volta, una comunicazione di Arnold Sommerfeld spiegava l'effetto Volta alla luce della teoria elettronica dei metalli. All'epoca della pila, mancava a Volta il concetto di energia, sviluppatosi

quaranta anni più tardi, quando in Germania nel 1842 Robert Mayer stabilì l'equivalenza tra lavoro e calore, seguito da Grove nel 1847 e negli stessi anni da Joule, che stabilì la dipendenza della forza elettromotrice dal calore equivalente delle reazioni chimiche agli elettrodi.

Il problema della relazione tra energia chimica ed energia elettrica era già stato correttamente impostato da Faraday con chiarezza e rigore nelle sue "Researches on Electricity" del 1844 dove si stabilì l'unità dell'elettricità e dell'affinità chimica. Un fondamentale impulso venne poi dall'americano Willard Gibbs, professore alla Yale University, che nel 1876 pubblicò una memoria sui sistemi eterogenei nella quale, attraverso una rigorosa formulazione matematica, diede un'interpretazione termodinamica della forza elettromotrice tenendo conto del calore scambiato con l'esterno e dell'incremento di entropia.

In Germania il problema fu ripreso nel 1881 dall'enciclopedico Hermann Helmholtz, che giunse con maggiori dettagli alle conclusioni di Gibbs. Venne opportunamente introdotto il concetto di variazione energia libera per l'equazione tuttora usata per il calcolo della forza elettromotrice.

Ricordiamo l'apporto di Helmholtz alla teoria dei generatori elettrochimici, con il concetto del doppio strato elettrizzato all'interfaccia elettrodo/elettrolito in cui si forma un condensatore con dielettrico dello spessore molecolare e quindi d'enorme capacità. Questa proprietà è utilizzata tecnicamente solo negli ultimi anni per i supercondensatori

Dopo un altro decennio, per opera del multiforme genio di Nernst, la teoria dei potenziali agli elettrodi prese la forma definitiva, grazie anche alle altre basilari teorie della dissociazione ionica (Arrhenius) e delle pressioni osmotiche (Vant Hoff).

La pila ha dunque costituito il banco di prova di queste tra le più innovative teorie del secolo XIX.

Ostwald, tra i maggiori chimici tedeschi ed alla cui "Storia dell'elettrochimica" sono state attinte gran parte delle notizie che abbiamo riportato, nel discorso di apertura della Bunsen Gesellschaft, nel 1894, suggeriva la sostituzione delle macchine termiche con convertitori elettrochimici, non soggetti alla limitazione intrinseca del ciclo di Carnot. Le pile a combustibile sono, infatti, generatori intorno ai quali sono sorte grandi speranze che ancora continuano nel grande quadro dell'economia dell'idrogeno.

