ELETTROCHIMICA
breve storia

a.a. **19-20** - C.Tavagnacco

16.04.20

Fonti: Bianchi Mussini: Fondamenti di elettrochimica

Electroanalytical methods, Scholz, Springler-Verlag

Articoli da internet

Encyclopaedia Britannica

foto http://chem.ch.huji.ac.il/history/electrochemists4.htm

Questo non è un corso di storia della chimica o dell’elettrochimica.

Pertanto le note sono volutamente solo introduttive.

1600 William Gilbert: (regno di Elisabetta I) primo trattato sull'elettricità: "***De Magnete"*** ---> oggetti strofinati si attirano. Electrics dal greco ambra

Studia il magnetismo e lo distingue dall'elettricità statica

"Il magnetismo è l'anima della terra."

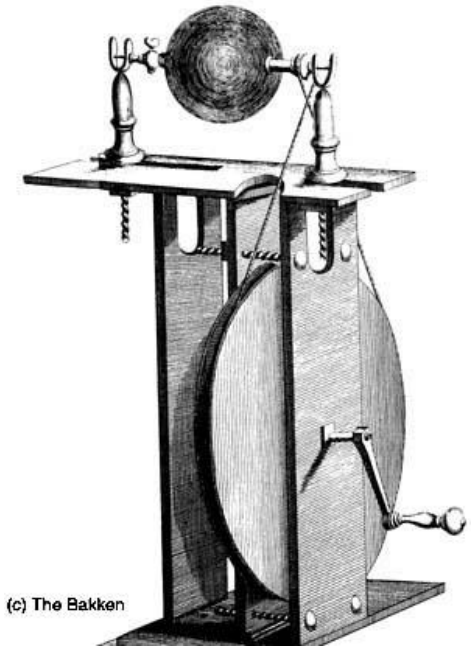
1700 Otto van Guericke e **Isaac Newton**: macchina elettrostatica: sfera di vetro contenente una sfera di S

Cariche di segno opposto si attraggono

Cariche di segno uguale si respingono

van Guericke

Newton



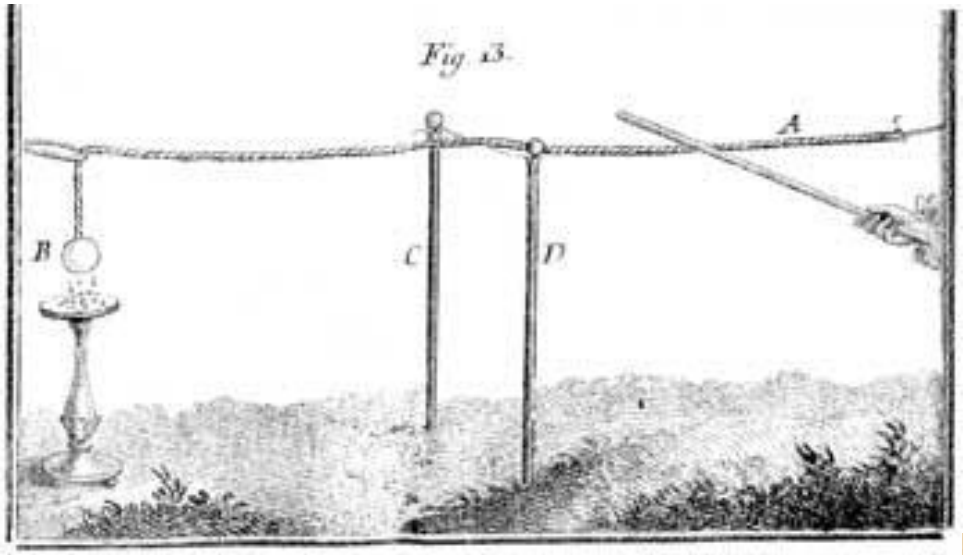
sfera di S

ESPERIENZE
FISICO-MECCANICHE
SOPRA VARJ SOGGETTI
CONTENENTI
Un racconto di diverſi ſtupendi fenomeni
INTORNO
LA LUCE E L' ELETTRICITA'
Producibile dallo ſtrofinamento de' corpi
con molte altre notabili apparenze
non mai prima oſſervate.
Colle ſpiegazioni di tutte le macchine.
OPERA
DI F. HAUKSBEE
DELLA SOCIETA' REGIA
Tradotta dall' Idioma Ingleſe.

IN FIRENZE, M.DCC.XVI.
NELLA STAMPERIA DI SUA ALTEZZA REALE.
Per Jacopo Guiducci e Santi Franchi.
Con Licenza de' Superiori.

1706 **macchina elettrostatica di Hauksbee**

Tra il 1729 e 1736, due inglesi, **Stephen Gray** e **Jean Desaguliers** primi esperimenti sui conduttori: filo di seta di 300 m conduttore

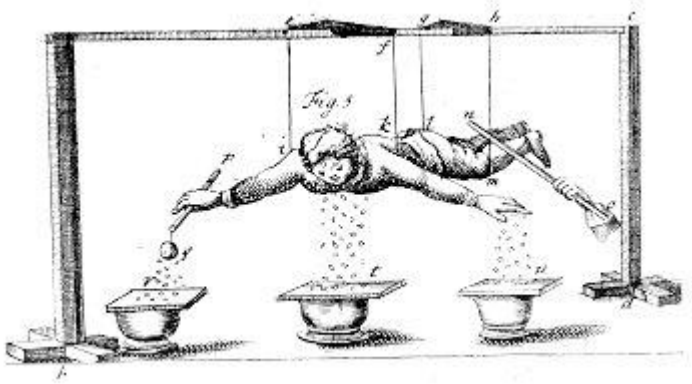


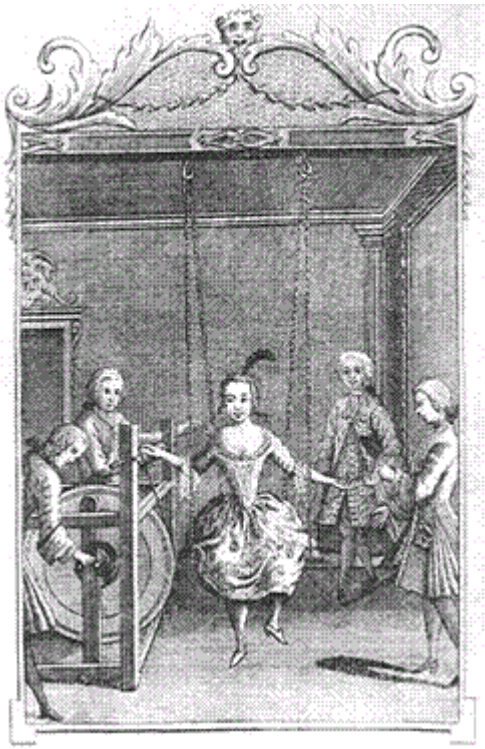
Philosophical Transactions of the Royal Society 37, 1729

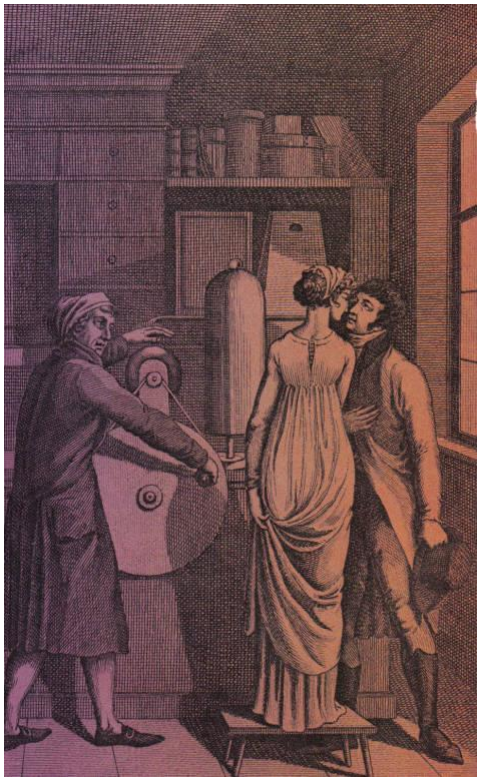
V. *A Letter to* Cromwell Mortimer, *M. D. Secr. R. S. containing ſeveral Experiments concerning* Electricity; *by Mr.* Stephen Gray.

SIR,

IN the Year 1729 I communicated to Dr. *Deſaguliers*, and ſome other Gentlemen, a Diſcovery I had then lately made, ſhewing that the Electrick Vertue of a Glaſs Tube may be conveyed to any other Bodies, ſo as to give them the ſame Property of attracting







spettacoli

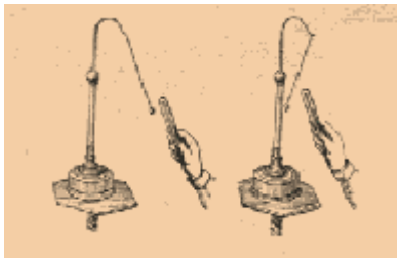
1732 Charles-François Du Fay: filo bagnato conduce meglio del filo secco: esistono due tipi di fluidi elettrici:

"vitreous" (+) "resinous" (-)

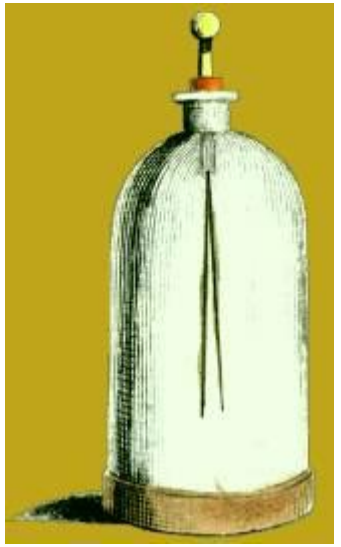
Seventhly, Chance has thrown in my Way another Principle, more univerſal and remarkable than the preceding one, and which caſts a new Light on the Subject of Electricity. This Principle is, that there are two diſtinct Electricities, very different from one another; one of which I call *vitreous Electricity*, and the other *reſinous Electricity*. The firſt is that of Glaſs, Rock-Cryſtal, Precious Stones, Hair of Animals, Wool, and many other Bodies: The ſecond is that of Amber, Copal, Gum-Lack, Silk, Thread, Paper, and a vaſt Number of other Subſtances.

Philosophical Transactions "*A Discourse concerning Electricity* e in *Memoires de l'Académie Royale des Sciences*"

Paris 1733, *pag 464*.

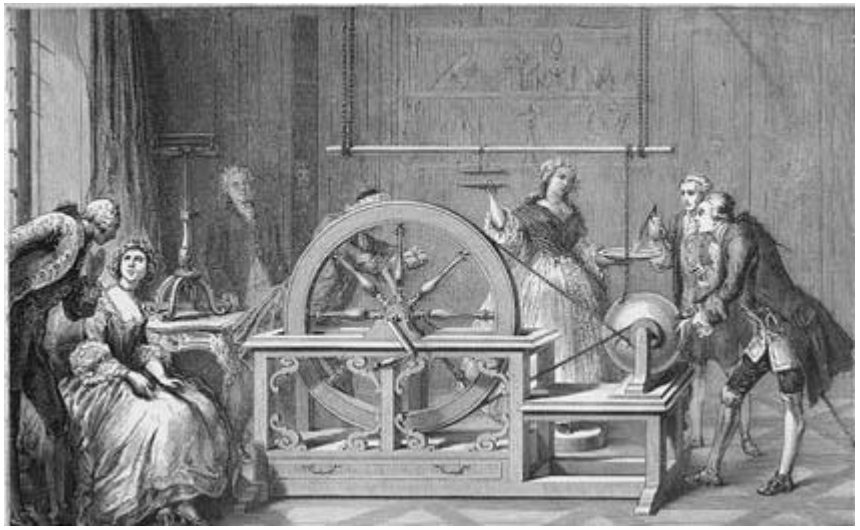


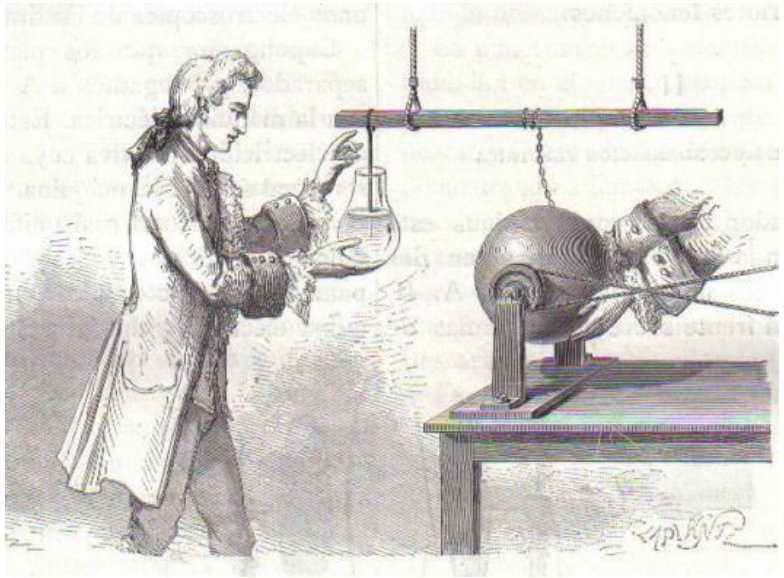
ELETTROMETRO A PALLINE DI SANBUCO

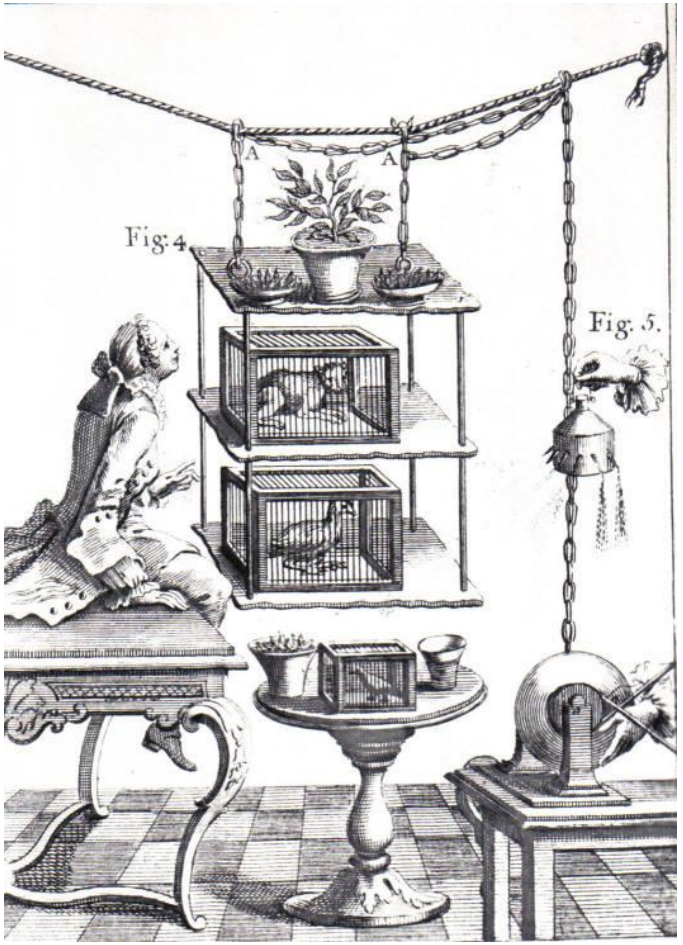


1748 Jean Antoine Nollet

inventa l’ elettrometro a foglie di Au







http://www.fisicamente.net/index-1338.htm

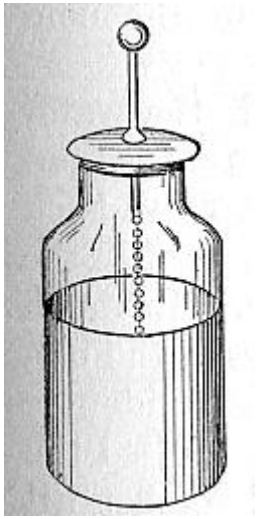
Musschenbroek: condensatore ad acqua

1745 Ewald Jurgens von Kleist e Pieter van Musschenbroek

inventano la bottiglia di Leida (Leyden jar):

primo condensatore.

bottiglia di vetro con pareti coperte di stagno.



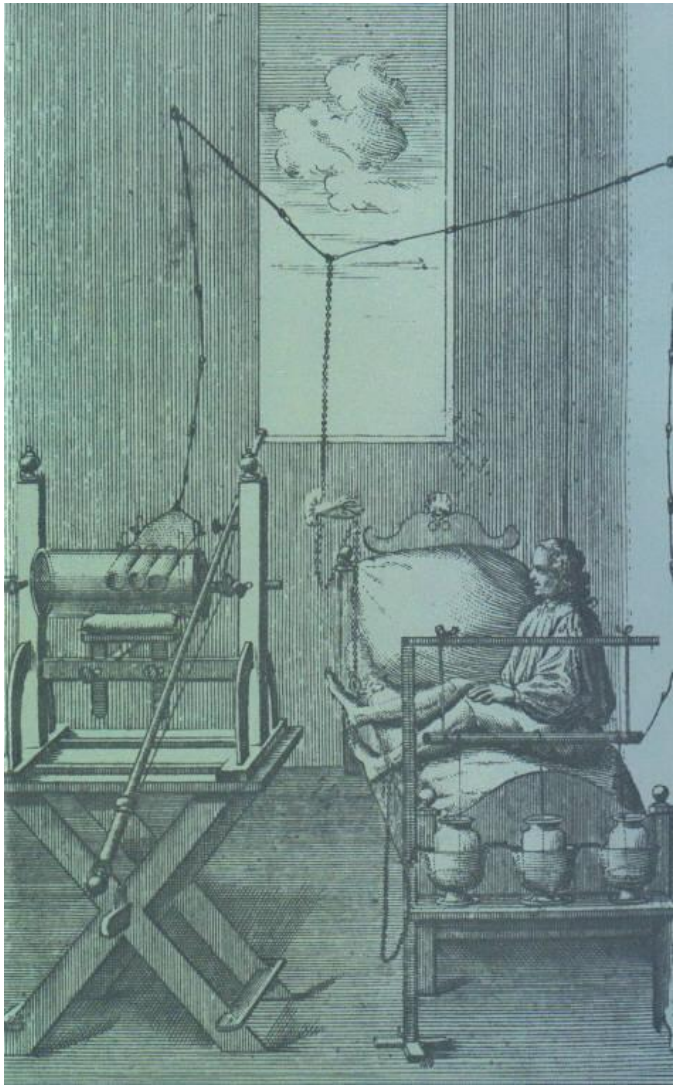
Bottiglie di Leida usate da Guglielmo Marconi 1900

Scariche elettriche sono usate in medicina

1781 ***Charles-Augustin de Coulomb*****:** legge sull'attrazione elettrostatica: definisce i conduttori ed i dielettrici

1789 ***Franz Aepinus***: primo condensatore moderno:

cure dentarie

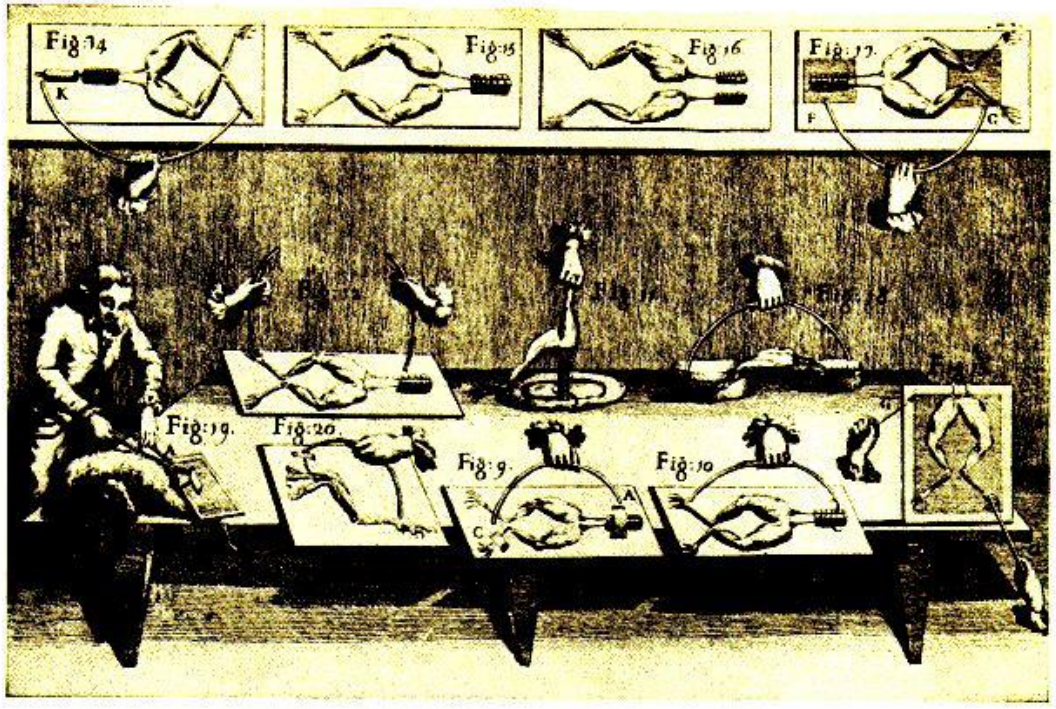


http://www.fisicamente.net/index-1338.htm

paralitico che guarisce con l’elettricità

1791 **Luigi Galvani**: esperimenti sulle rane

Luigi Galvani (1737-1798)
De vibus electricitatis in motu muscolari commentarius



Galvani's Experiments on "Animal Electricity"

1800

Alessandro Volta (1745-1827)
la pila

$$Zn_{(s)} + Cu^{2+}_{(acq)} + 4\ H^{+} \rightarrow Cu_{(s)} + Zn^{2+}_{(acq)} + 2H_{2(gas)}$$

\-

anodo

\+

catodo

VOLTA inventa il termine tensione

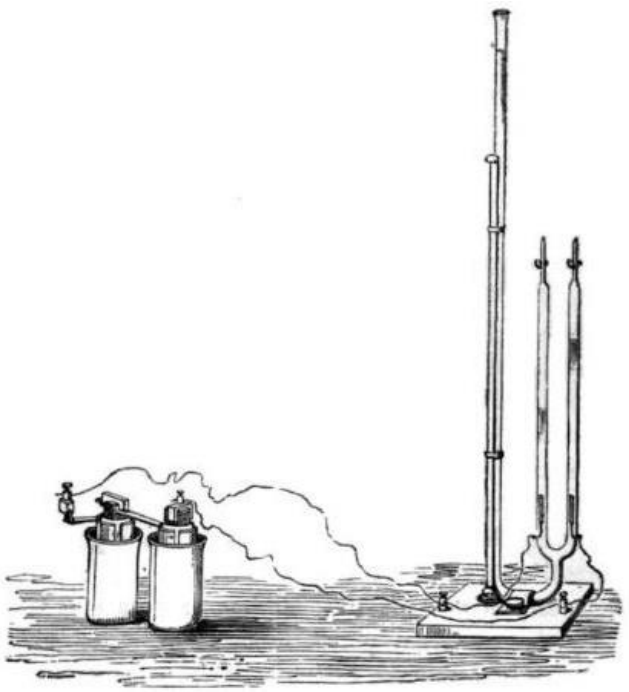
Nicholson: prima elettrolisi di H_2O solo 2 mesi dopo invenzione della pila

Ritter: osserva l'esistenza di un polo rid ed uno ox e raccoglie e separa H_2 e O_2.

Humphry Davy: dimostra che dall'elettrolisi il rapporto H/O = 2/1

separa per elettrolisi K, Na, Ca, Sr, Ba, Mg (1808)

voltmetro di Nicholson - 1800



voltmetro di Hofmann - 1866

1801 **William Hyde Wollaston:** dimostra che la Pila di Volta fornisce meno tensione ma più corrente rispetto al condensatore.

1802, **Johann Ritter** inventa una batteria che funziona 6 giorni: quella di Volta funziona 20 minuti.

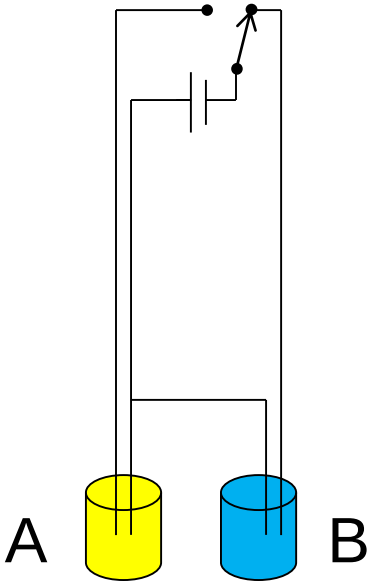
1802 Con elettrolisi vengono scoperti Os, Rh, Pa, Ir

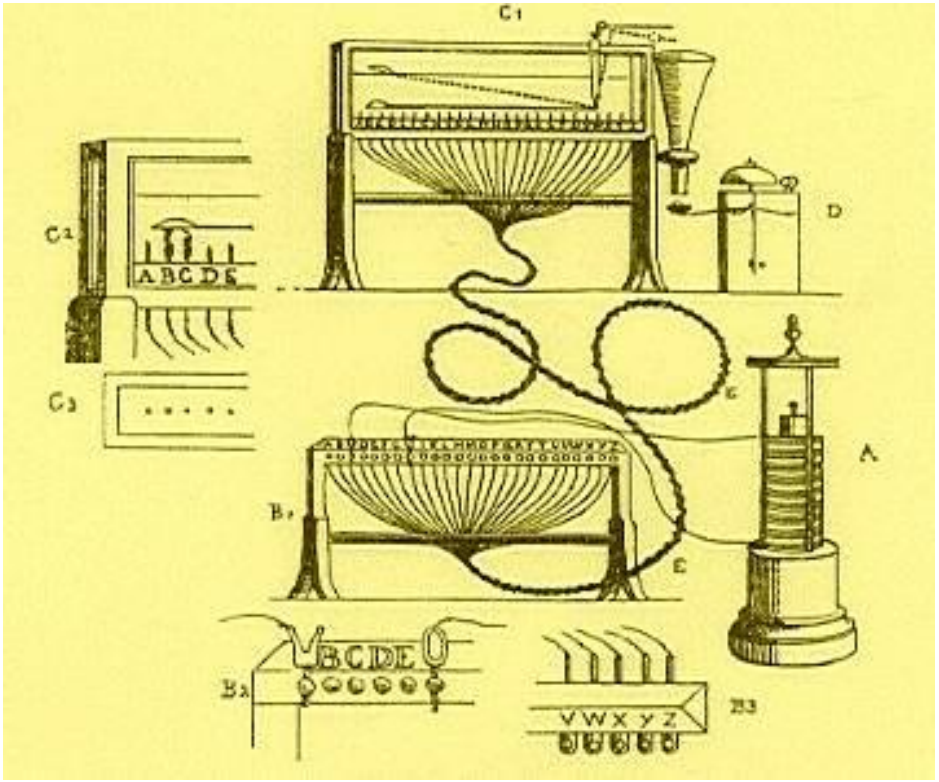
1807 Humphry Davy: separazione di Na, K, Mg e Ba
inventa i termini elettrolisi, circuito,
cella elettrochimica, accumulatore

Dimostrò anche l'esistenza degli idracidi

negati da **Antoine Laurent Lavoisier**

1809 Samuel Soemmering primo telegrafo ad acido solforico





1820 André-Marie Ampere inventa l'amperometro

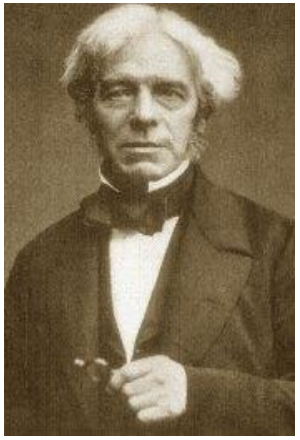
Library of Congress

1826 Georg Simon Ohm:

$$V = RI$$

$$R = \rho \times l/A$$

1832 Michael Faraday



Discepolo di Davy: definisce
elettrodo,elettrolita, anodo, catodo, ione
elettroliti ed elettrolisi.

2 leggi che legano chimica ed elettricità

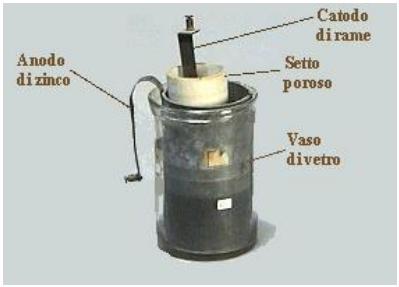
1) La quantità di sostanza depositata o consumata ad ogni elettrodo è direttamente proporzionale alla quantità di elettricità passata.

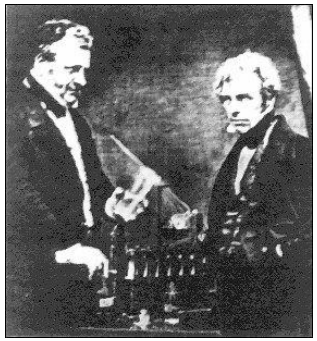
2) Le quantità dei diversi elementi depositati agli elettrodi da una determinata quantità di corrente sono in rapporto ai loro pesi equivalenti

1836 John Daniell: pila a due liquidi e ponte salino di KCl

da un'invenzione (1822) del bolognese Giovanni Zamboni

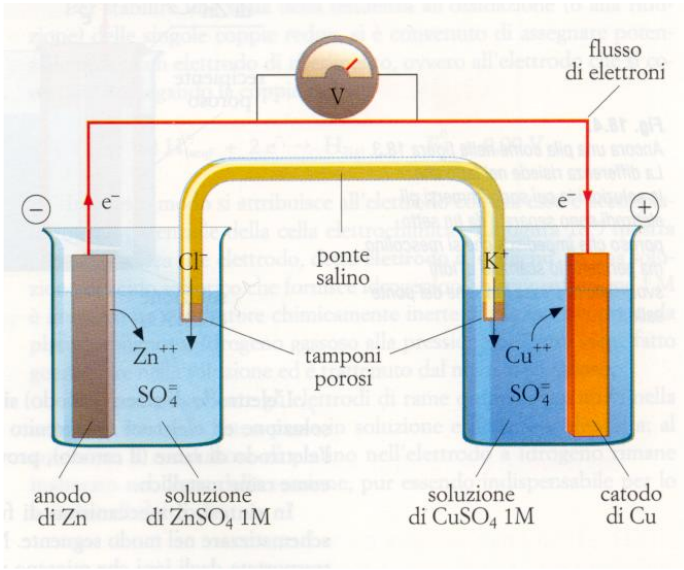
Daniell





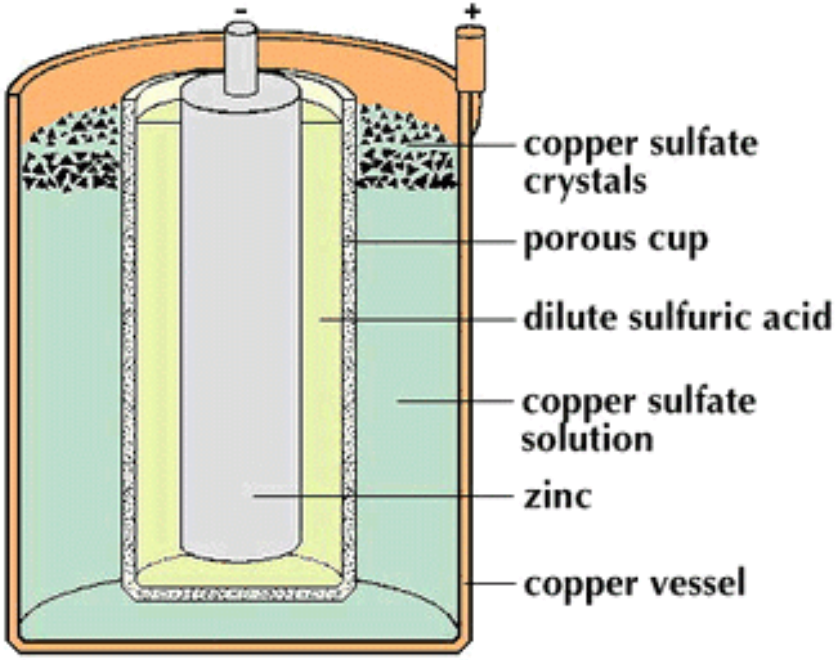
Daniell

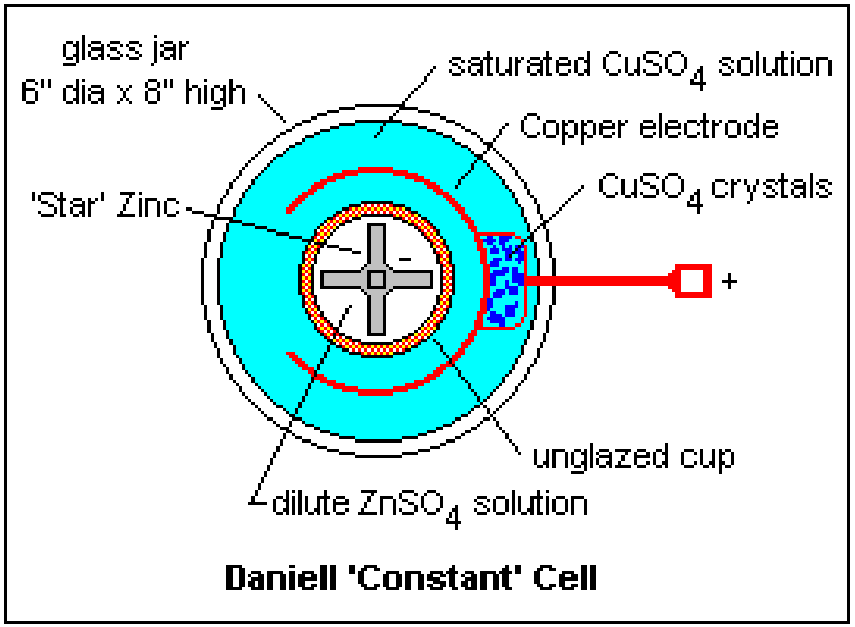
Faraday



Nel 1839 Daniell dedicò il suo libro "I*ntroduction to the Study of Chemical Philosophy*" a Faraday.

Altro tipo di cella Daniell





Grande successo per l'uso nel telegrafo

1839 **William Grove**: invenzione della cella a combustibile (fuel cell)

$$2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$$

Stesso anno cella $Zn|H_2SO_4||HNO_3|Pt$ 1.8 V - 12 A

Usata da American Telegraph (1840 -1860):
difetto genera NO_2

Dopo un po' si torna alla Daniell

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

Usava pile Daniell

Le prime automobili con motore a benzina sono di 50 anni dopo

1841 Johann Christian Poggendorff

Metodo di opposizione per la misura delle fem

Fondatore del *Annalen der Physik und Chemie*

James Joule: equivalente meccanico del calore

1843 Charles Wheatstone: ponte per misura di resistenze in corrente continua

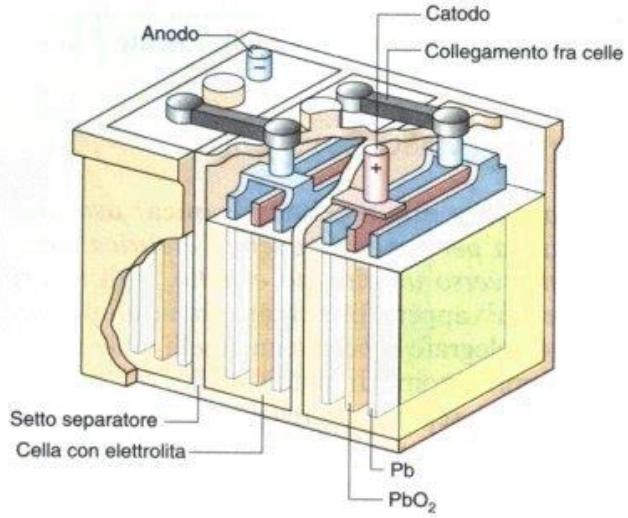
1853-1869 Joahnn Hittorf: numeri di trasporto: prime teorie sulla conducibilità ionica

1859 Gaston Planté: accumulatore al Pb/PbO_2 in H_2SO_4 non volle brevettarlo: dono all'umanità

$$(-)\ Pb \mid H^+, SO_4^{2-} \mid PbO_2\ (+)$$

$$PbO_2 + Pb + 2H_2SO_4 \rightarrow 2PbSO_4 + 2\ H_2O$$

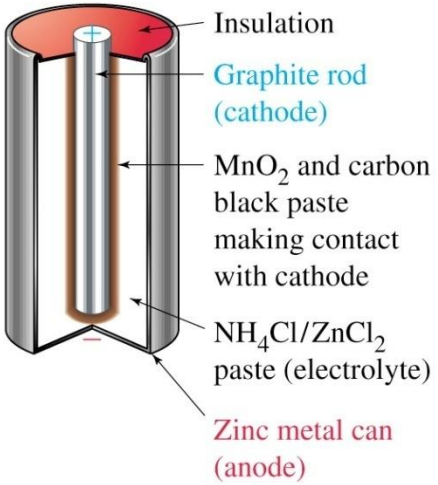
$$E = 2.1\ V$$



1866

PILA Georges Leclanché

(-) $Zn(s)|NH_4^+, Cl^-(acq) \,||\, C(grafite), MnO_2 \,|Cu(s)$ (+)



(-) $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$

(+) $2MnO_2 + 2H2O + 2\,e^- \rightarrow 2MnOOH + 2\,OH^-$

$Zn^{2+} + 2\,NH_4Cl + 2OH^- \rightarrow Zn(NH_3)_2Cl_2 + 2H_2O$

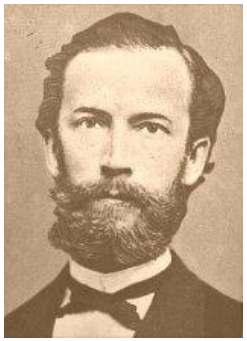
(irreversibile)

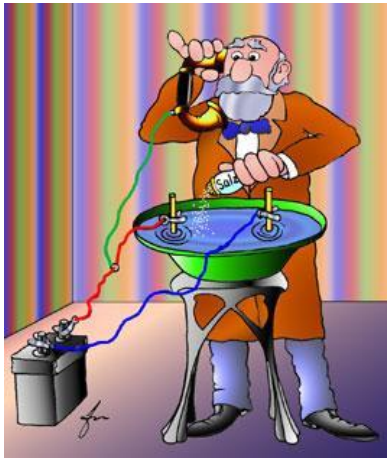
1875 - 1879 *Friedrich Kohlrausch*:

Applicazione della legge di Ohm alle soluzioni elettrol.

Uso delle correnti alternate.

Legge della migrazione ionica indipendente.





In piedi: Heydweiller, Rasch, **Svante Arrhenius**, **Walther Nernst**

seduti: Palazzo, **Friedrich Kohlrausch**, Sheldon. Physical institute, University of Würzburg, winter semester 1886/1887

1887 Svante August Arrhenius: teoria della dissociazione ionica. Elettroliti forti/deboli e attività ionica.

Nobel nel 1903

1894 Friedrich Ostwald: studi sulla dissociazione degli acidi organici e sulla dinamica chimica ed elettrochimica.

Nobel 1909

1898-1904 Fritz Haber

applicazioni industriali dell'elettrochimica, studio dell'elettrodo ad H per pH.

Sintesi NH_3, sintesi gas asfissianti:

eroe o criminale di guerra ?

Nobel 1918

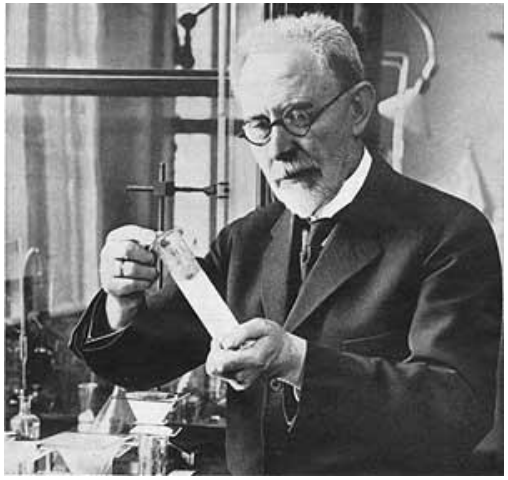
1900 - 1906 Julius Tafel

Cinetica elettrodica: dipendenza E – I

1906 Herman Nernst: energetica dei processi elettrochimici. Teorie sulla solubilità, Kps. Collegò E con ΔG

Nobel nel 1920

1909 Søren Sørensen definizione di pH



$$pH = -\log a\, H^{+}$$

1909, Robert Andrew Millikan

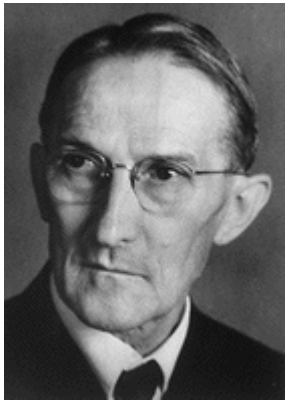
Carica elementare 1.602×10^{-19} coulombs

1922, Jaroslav Heyrovský, (1890 -1967)

(Laureato in chimica, fisica e medicina)

invenzione polarografo

Nobel 1959



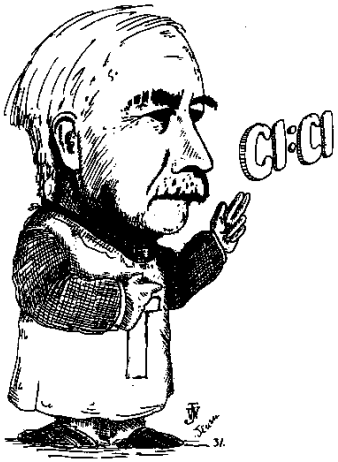
1921

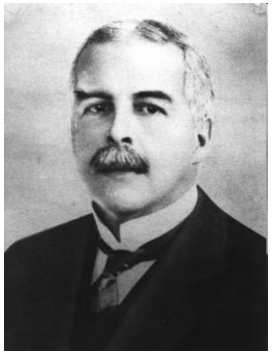
Gilbert Newton Lewis (1875 -1946)

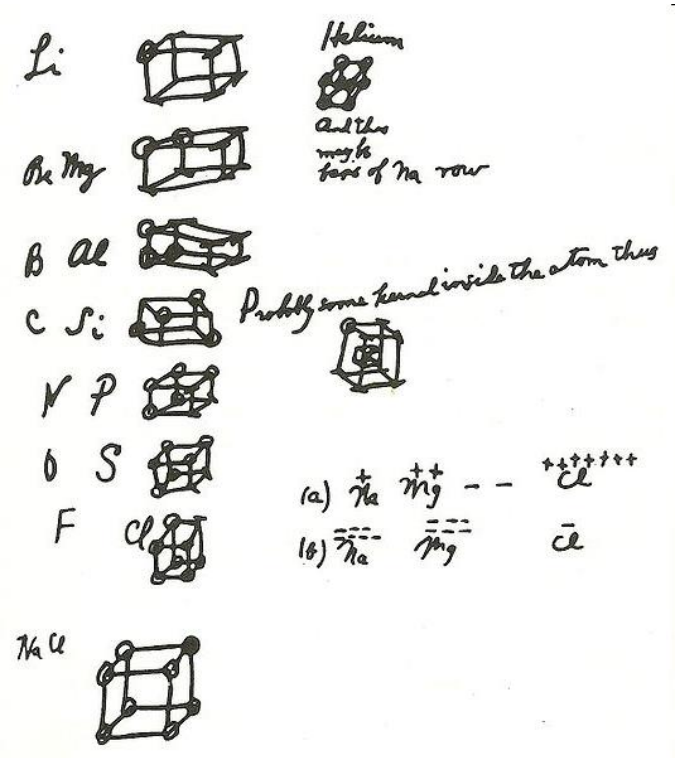
Osservazioni di Lewis e Randal nel 1921 sul comportamento anomalo di alcuni elettroliti:

1) esistono **elettroliti forti e deboli**

2) introducono il concetto di **attività ionica**







Grande ispiratore di tanti futuri premi Nobel ma mai premio Nobel lui stesso per dissapori con Nernst

1923, Johannes Nicolaus Brønsted (Denmark) e **Thomas Martin Lowry (England)**

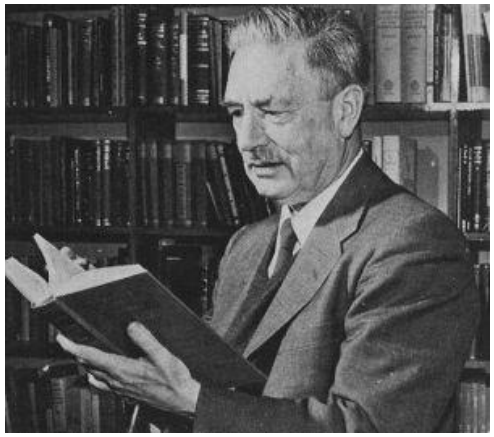
Nuova teoria acidi-basi

Lowry

Brønsted

1923 **Peter Debye** e **Erich Hückel**

Teoria dell'atmosfera ionica



Peter Debye

Erich Hückel

Nobel 1936

1937 Arne Tiselius

invenzione dell’elettroforesi

Nobel 1948

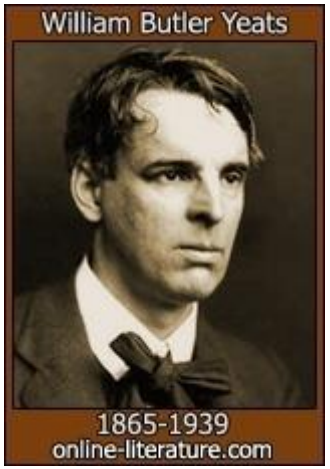
1925 Lars Onsager

Correzioni alla teoria di Debye-Huckel

Nobel 1968

1930- W.Butler e M.Volmer

cinetica elettrodica, relazione tra E ed I



Butler

Volmer

1960 Rudolof Marcus

Cinetica elettrodica

Nobel 1992

Grandi Elettrochimici contemporanei

C. Amatore

A. Bard

J. M. Saveant

J.Bocris

R.Guidelli