



Marco Taddia

Gruppo Nazionale di Fondamenti e Storia della Chimica
marco.taddia@unibo.it

IL CONTRIBUTO DI NERNST ALLA TEORIA DELLE CELLE GALVANICHE*

L'equazione fondamentale dell'elettrochimica che permette di calcolare il potenziale elettrodo di equilibrio di una semicella galvanica, nota come equazione di Nernst, ha una storia lunga e complessa. Vale la pena di approfondirla almeno in parte, anche per capire perché, talvolta, si parla di equazione di Peters o Nernst-Peters.



Pile di Daniell in batteria, 1836 (National Museum of American History, Washington, DC, USA)

Questo giornale ha già sinteticamente ricordato [1] che sono passati cento anni da quando venne attribuito a Walther Nernst (Briesen, 1864 - Zibelle, 1941) il Premio Nobel per la Chimica, in riconoscimento del lavoro svolto nel campo della termochimica. L'occasione si è presentata nel fascicolo dedicato allo sviluppo delle batterie al litio anche perché, nonostante la motivazione del premio rimandasse al teorema del calore, il nome di Nernst è strettamente legato alla nota equazione che permette di calcolare il potenziale elettrodo di equilibrio nelle semicelle galvaniche. L'articolo che

segue si propone di approfondire meglio alcuni aspetti del contributo di Nernst allo sviluppo dell'equazione che ne porta il nome in quanto, da ricerche più estese, ne è risultato un quadro piuttosto complesso che merita un approfondimento. Detto ciò, vi sono altri aspetti della carriera di Nernst e della sua "lotta" per vincere il Nobel che può essere interessante premettere.

L'odissea del Nobel

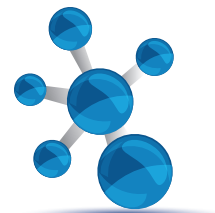
Per il premio 1920 Nernst (Fig. 1) aveva ricevuto undici nomination, principalmente da scienziati tedeschi, tuttavia gli fu consegnato solamente l'anno successivo. Il comitato decise in un primo tempo che i criteri indicati nel testamento di Alfred Nobel non erano stati soddisfatti da alcun candidato quindi, da statuto, occorreva rinviare di un anno [2].



Fig. 1 - W. Nernst, Premio Nobel 1920 - Francobollo commemorativo (1980)

La candidatura di Nernst al Premio Nobel, non solo per la chimica ma anche per la fisica, ha avuto una storia piuttosto tormentata. Il resoconto più completo di questa odissea è probabilmente quello riportato da Diana Barkan nella biografia di Nernst pubblicata dalla Cambridge University Press [3]. L'autrice dedica un intero capitolo alla cronaca della vicenda, arricchita da interessanti interpretazioni, tutte

Lavoro presentato alla 9th International Conference of the European Society for the History of Science (ESHS), Bologna, 31 agosto - 9 settembre 2020.



solidamente documentate e basate su meticolosi studi d'archivio. Riassumendo, apprendiamo che Nernst iniziò ad essere nominato ai comitati per il Nobel nel 1905. I documenti mostrano che vennero espresse riserve specifiche sulla validità sperimentale delle deduzioni di Nernst relative al processo elettrolitico, sul cosiddetto teorema del calore e, infine, su quale premio (fisica o chimica) il candidato avrebbe dovuto concorrere. Nel 1914 Nernst ricevette il maggior numero di nomination ma controversie procedurali tra i comitati per la fisica e per la chimica non portarono ad alcun risultato. Nel 1917 fu raccomandato per il premio di fisica, ma il comitato interessato decise, sfortunatamente, di non assegnare il premio. Per quanto riguarda il 1918, è noto che non fu assegnato alcun premio. Il comitato per la chimica decise, nel 1919, che il premio per l'anno precedente sarebbe andato a Fritz Haber. Un ostacolo decisivo alla conquista del Premio Nobel da parte di Nernst era l'animosità che da tempo lo opponeva a Svante Arrhenius (1859-1927). Lo scienziato svedese (Fig. 2) era stato insignito del Premio Nobel per la chimica nel 1903 con la seguente motivazione: "in riconoscimento degli straordinari servizi che ha reso al progresso della chimica grazie alla sua teoria elettrolitica della dissociazione". Sia la formazione scientifica che la carriera professionale di Arrhenius, il chimico allora più influente in Svezia, sono collegate a quelle di Nernst. Come direttore dell'istituto Nobel, Arrhenius fu, per sedici anni, l'unico arbitro incaricato di valutare il lavoro del candidato Nernst [3].



Fig. 2 - Svante Arrhenius (<https://nobelprizemuseum.se/svante-arrhenius-sveriges-forste-nobelpristagare/>)

Il teorema del calore

Ma vediamo meglio la sintetica motivazione con la quale il comitato conferì il premio Nobel a Nernst. Gli fu assegnato "in riconoscimento del suo lavoro in termochimica". In sintesi, il comitato Nobel gli riconobbe la paternità del cosiddetto teorema del calore, riferibile all'articolo "Il calcolo degli equilibri chimici da misurazioni termiche", che Nernst aveva pubblicato nel 1906 sulla rivista della Wissenschaftliche Gesellschaft (Società scientifica) di Göttingen [4]. Nel corso della conferenza che Nernst tenne a Stoccolma nel dicembre 1921 [5], egli stesso esemplificò il teorema con la seguente espressione: "*The simple principle at which I arrived at that time may be stated as follows: that in all cases chemical affinity and evolution of heat become identical at low temperatures. Not, and this is the essential point, in the sense that they intersect at absolute zero, but rather in the sense that they invariably become practically identical some distance before absolute zero is reached; in other words the two curves become mutually tangential in the vicinity of absolute zero*" [5]. Va detto che il teorema del calore di Nernst, noto anche come terzo principio della termodinamica, fu oggetto di ampio dibattito [6]. I principali protagonisti furono Einstein e Planck ai quali si ascrivono altre formulazioni e perfezionamenti del principio. In particolare, a Planck (1911) [7] si deve l'estensione che l'entropia si annulla quando la temperatura di una sostanza pura si avvicina allo zero assoluto, il che può essere vero per molte sostanze cristalline.

Ma chi era Nernst?

Prima di procedere oltre, conviene dare uno sguardo più attento alla biografia di Nernst. Il suo percorso formativo, secondo l'usanza dell'epoca, era orientato più alla ricerca dei migliori insegnanti che verso una specifica università [8]. Troviamo così il giovane Nernst a Zurigo, Berlino, poi ancora a Zurigo, Graz e Würzburg. Nel suo peregrinare ebbe modo di conoscere Helmholtz a Berlino, Boltzmann a Graz e Kolrausch a Würzburg.

I principali passi della sua carriera professionale sono elencati in Tab. 1. Si laureò a Würzburg sotto la supervisione di Kolrausch, poi seguì Ostwald e

1887 Würzburg, laurea sotto la supervisione di Kolrausch
1887 Leipzig, assistente di Ostwald alla cattedra di chimica fisica
Heidelberg, assistente di J.W. Brühl
1889 Leipzig, "Habilitation" sotto la supervisione di Ostwald
1890 Göttingen, assistente di Riecke
1891 Göttingen, assistente di chimica-fisica
1894 Göttingen, ordinario di chimica-fisica
1905 Berlino, ordinario di chimica-fisica
1920 Premio Nobel per la Chimica
1921-1922 Berlino, Rettore
1924-1933 Berlino, ordinario di Fisica sperimentale

Tab. 1 - La carriera professionale di Walther Nernst

divenne suo assistente a Leipzig, dove ottenne il certificato di abilitazione sotto la sua supervisione. Pochi anni dopo andò ad occupare la cattedra di chimica-fisica presso l'Università di Göttingen, dove rimase dieci anni prima di trasferirsi a Berlino, prima come professore di chimica-fisica, poi, nel 1924, di fisica sperimentale.

Nernst è considerato il primo chimico-fisico moderno, sensibile all'applicazione delle teorie scientifiche ai problemi concreti. La Fig. 3 mostra un esempio simbolico degli interessi di Nernst in campo tecnologico e industriale. Il lampadario ivi raffigurato monta le lampade che portano il suo nome. Infatti, nel 1898, realizzando un nuovo tipo di lampada ad incandescenza, egli fece compiere un passo in avanti alla tecnologia dell'illuminazione basata, fino a quel momento, su lampade a filamenti di carbone. Sostituì quest'ultimo con una miscela di ossidi di terre rare riuscendo a migliorare notevolmente le prestazioni fornite dal carbone. Dopo qualche anno, tuttavia, grazie allo statunitense William David Coolidge (1873 - 1975), che aveva trovato il modo di rendere duttile il tungsteno, si cominciò ad impiegare con successo tale metallo al posto delle ceramiche di Nernst.

Una personalità controversa

Secondo Robert Millikan, la più grande debolezza di Nernst risiedeva nei suoi forti pregiudizi e nel carattere non oggettivo ma piuttosto personale di alcuni suoi giudizi [10]. Viceversa, secondo Albert Einstein, ciò che distingueva Nernst da quasi tutti i suoi connazionali era la straordinaria libertà dai pregiudizi. Pare che giudicasse cose e persone quasi esclusivamente in base ai risultati raggiunti, non in base a idee sociali o etiche. Questa, ribadiva Einstein, era una conseguenza di tale libertà dai pregiudizi [11].

Le ricerche elettrochimiche

Il presente articolo riguarda principalmente le ricerche di Nernst in campo elettrochimico intraprese in età giovanile. Benché la motivazione del Nobel non rimandi direttamente ai risultati che raggiunse allora, è provato che essi abbiano contribuito a dargli la fama scientifica che si è perpetuata fino ad oggi. Le sue ricerche portarono a un'equazione che esprime (parole sue) la differenza di potenziale tra elettrodo ed elettrolita e della quale, nella corso della citata conferenza per il Nobel [5], non mancò di ricordare lo sviluppo. L'equazione, un po' diversa da quella attualmente in uso, è la seguente:

$$E = (RT/n)\ln(C/c)$$

dove R è la costante dei gas, n è la valenza chimica dello ione interessato, C è una costante specifica dell'elettrodo, e c è la concentrazione ionica.

In termini e simboli più attuali, la ritroviamo nelle raccomandazioni IUPAC relative alla terminologia dei metodi elettrochimici di analisi [12]. Per "Equazione di Nernst", secondo la IUPAC, si intende: "L'equazione fondamentale che in elettrochimica descrive la dipendenza del potenziale elettrodico di equilibrio dalla composizione delle fasi di contatto, scritta come riduzione". Tale equazione viene così espressa:



Fig. 3 - Pubblicità AEG 1903 (<http://www.nernst.de/lamp/nernstlamp.htm>)





$$E_{eq} = E^0 - (RT/zF) \sum_i v_i |n(a_i)$$

dove:

E_{eq} è il potenziale elettrodico di equilibrio, E^0 è potenziale elettrodico standard di reazione,

R è la costante dei gas, T la temperatura termodinamica,

F la costante di Faraday, z il numero di elettroni della reazione elettrochimica,

e v_i sono i coefficienti stechiometrici (numero di specie) nell'equazione della reazione elettrodica, positivi per i prodotti e negativi per i reagenti, mentre a_i rappresenta le attività delle specie coinvolte (di solito ioni).

La raccomandazione è integrata con una nota in cui si legge:

Per una soluzione contenente sia la forma ossidata (ox) che ridotta (red) di una coppia redox, le cui attività siano rispettivamente a_{ox} and a_{red} , il potenziale di equilibrio elettrodico è dato da $E_{eq} = E^0 - (RT/zF) \ln(a_{red}/a_{ox})$.

È proprio riguardo a questa nota che, sulla base di documenti storici precisi, sorge qualche perplessità sul chiamare anch'essa "equazione di Nernst". Ma andiamo con ordine e ripercorriamo la genesi dell'equazione.

Nernst pubblicò il suo principale contributo su questo argomento nel 1889 sulla *Zeitschrift für*

Physikalische Chemie [13], giornale fondato due anni prima da Wilhelm Ostwald, Jacobus van't Hoff e Svante Arrhenius. Il titolo era "L'efficienza elettromotrice degli ioni" (Fig. 4-4A) e, fondamentalmente, riprendeva la tesi di abilitazione svolta sotto la supervisione di Ostwald. La produzione scientifica di Nernst in campo elettrochimico include altri articoli e un paio di esempi sono citati nella bibliografia. Si tratta de "La cinetica dei composti in soluzione" (1888) [14] e "Intorno agli ioni liberi" (1889), che reca anche la firma di Ostwald [15]. A questo proposito, come chiaramente documentato da Scholz [16], occorre sotto-

Die elektromotorische Wirksamkeit der Ionen.

Von
Walther Nernst.

(Mit 3 Holzschnitten.)

Übersicht: 1. Die Fundamentalthypothesen. 2. Über ein allgemeines Prinzip für die in Elektrolyten wirksamen Kräfte. 3. Potentialdifferenz zwischen zwei verschieden konzentrierten Lösungen desselben Elektrolyten. 4. Flüssigkeitsketten. 5. Über die an der Grenzfläche unkehrender Elektroden auftretenden elektromotorischen Kräfte. 6. Über den Vorgang der Auflösung fester Körper. 7. Theorie der Konzentrationsketten. 8. Messungen. 9. Vergleich mit der v. Helmholtz'schen Theorie der Konzentrationsketten. 10. Potentialdifferenz an der Grenzfläche zweier Elektrolyte. 11. Elektrolytische Thormoketten; Theorie und Messungen. 12. Über galvanische Elemente. [Kapitel 3, 5, 6, 7 im Auszuge bereits mitgeteilt: Berl. Sitzungsber. 8 83-95. 1889.]

1. Die Fundamentalthypothesen.

Richtung und Grösse elektromotorischer Kräfte aus anderweitigen, der Messung zugänglichen Erscheinungen zu berechnen, war bisher nur in vereinzelt Fällen möglich; es gelang dies zum ersten Male Herrn v. Helmholtz im Jahre 1847 für die elektromotorische Kraft der Induktionsströme, welche sich, eins der glänzendsten Ergebnisse des Gesetzes von der Erhaltung der Kraft, aus der elektrodynamischen Wechselwirkung zwischen Leitern und Magneten ableiten liess.

Fig. 4 - "L'efficienza elettromotrice degli ioni" (1889) [13], A) apparato sperimentale di Nernst [13]

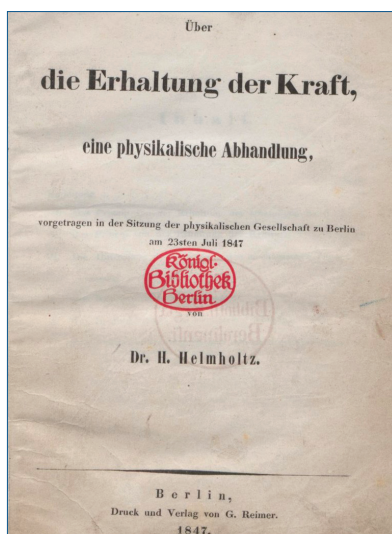
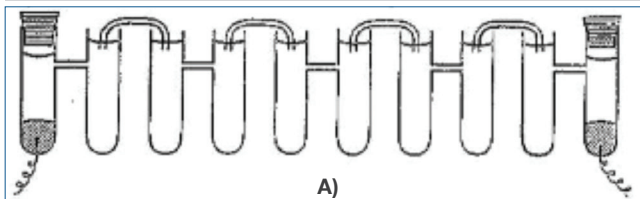


Fig. 5 - H. Helmholtz, "Sulla conservazione della forza", Berlino 1847 (http://www.deutschestextarchiv.de/book/view/helmholtz_erhaltung_1847?p=7)

lineare che gli studi e le ricerche inerenti la teoria della celle galvaniche videro la luce e prosperarono a Lipsia soprattutto per merito di Ostwald che creò un team di studiosi *ad hoc*. L'equazione di Nernst e la teoria della forza elettromotrice trovano le loro

radici negli studi di Helmholtz (Fig. 5) sulla conservazione della forza (Berlino, 1847) [17], si avvalsero dei contributi di Jacobus H. van't Hoff (1852-1911) sull'osmosi e, in generale, della scuola di Ostwald. Nella Tab. 2, ricavata dall'ottimo contributo di Scholz [16], vengono riportati i nomi di coloro che hanno contribuito alla citata teoria, nonché la data di pubblicazione della loro opera principale. Cinque di loro erano alunni di Ostwald e due di Nernst.

Oltre al lavoro fondamentale del 1847, bisogna ricordare che nel 1877 Helmholtz tentò di prevedere teoricamente la forza elettromotrice di una cella galvanica per di-

1847	Hermann von Helmholtz
1877	Hermann von Helmholtz
1878	Josiah Willard Gibbs
1889	Walther Nernst
1890	Vladislav Aleksandrovich von Türin
1891	George Meyer
1893	Wilder Dwight Bancroft
1893	Wilhelm Ostwald
1897	Istvan Stefan Bugarszky
1898	Rudolf Peters
1900	Robert Luther
1907	Johannis Jacobus van Laar
1901	Ernst Riesenfeld
1927	Karl Fredenhagen

Tab. 2 - Autori che hanno contribuito allo sviluppo dell'equazione detta di Nernst (elaborazione da [16])

verse concentrazioni di una soluzione salina [18]. Non è possibile qui riassumere, nemmeno per sommi capi, i contributi di tutti gli autori elencati in Tab. 2 che, peraltro, sono già stati analizzati [16], ma su uno di essi occorre soffermarsi, soprattutto perché non è raro sentir parlare di equazione di Nernst-Peters [19]. Lo stesso Scholz, nel libro pubblicato insieme a Kahlert [20], non esita ad attribuire a Rudolf Peters (1869-1937) la forma dell'equazione di Nernst che descrive il potenziale elettrodico in una soluzione contenente una cop-

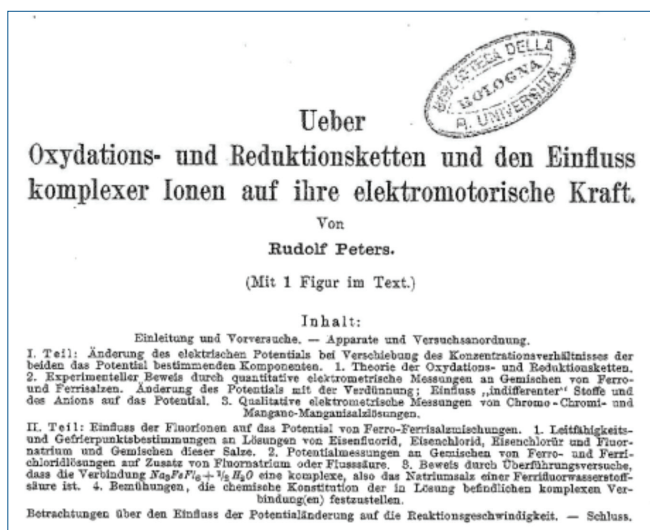


Fig. 6 - R. Peters, "Sulle catene di ossido-riduzione..." [21]

Dies führte zur Aufstellung der Gleichung:

$$\pi = A + \frac{RT}{F} \ln \frac{c_{Fe^{3+}}}{c_{Fe^{2+}}}$$

$\frac{RT}{F}$ ist eine Konstante, die sich von der Umwandlung osmotischer in elektrische Energie herleitet. Ihr Wert beträgt bei Zimmertemperatur von 17°, wenn wir gleichzeitig den natürlichen Logarithmus in den dekadischen verwandeln, 0.0575. Die Gleichung lautet also:

$$\pi = A + 0.0575 \log \frac{c_{Fe^{3+}}}{c_{Fe^{2+}}}$$

Fig. 7 - Estratto da Peters [21]

pia redox. Ripercorrendo a ritroso la storia di questa equazione, che erroneamente viene anch'essa attribuita a Nernst, è possibile rendersi ragione del fatto che fu proprio Peters a ricavarla in un lavoro pubblicato nel 1898 dal titolo "Ueber Oxydations- und Reduktionsketten und den Einfluss komplexer Ionen auf ihre elektromotorische Kraft (Fig. 6, 7) [21]:

$$\pi = A + (RT/F) \ln(c_{Fe^{3+}}/c_{Fe^{2+}})$$

Dove π rappresenta il potenziale, A è una costante e gli altri simboli hanno il significato usuale.

Ma chi era Rudolph Peters? Dalla breve biografia riportata da Scholz [16] apprendiamo che era un dottorando di Ostwald e che pubblicò la sua tesi nel 1898. Al termine dell'articolo [21] non trascurò i ringraziamenti al maestro ed ai suoi assistenti Wagner, Luther e Breiding. Ottenne il titolo di professore solo nel 1919, in riconoscimento del lavoro svolto come formatore di più di 600 ufficiali delle dogane.

Peters soffriva purtroppo di disordini mentali che si ripercuotevano sui famigliari e sui colleghi di lavoro; trascorse in ospedale gli anni dal 1931 al 1937. Come ricorda Scholz, per molto tempo, specie nella letteratura scientifica tedesca, si distingueva tra l'equazione di Peters e quella di Nernst, riferita solo agli elettrodi metallo/ione. Oggi, come risulta dal web [19], è utilizzata in qualche corso didattico ma possiamo dire che l'etichetta Nernst per entrambe le equazioni prevale quasi ovunque. A parte la loro attribuzione, che la storia della disciplina ha chiarito, ciò che è indispensabile, come ci ha ricordato qualche anno fa anche il premio Nobel per la Chimica Gerhard Ertl, proprio in un saggio dedicato a Nernst, è che ogni studente di chimica conosca anche oggi questa equazione fondamentale [23].



BIBLIOGRAFIA

- [1] M. Taddia, *La Chimica e l'Industria online*, 2020, **4**(2), 68.
- [2] <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/1920/summary/>
- [3] D. Kormos Barkan, Walther Nernst and the transition to modern physical science, Cambridge University Press, Cambridge, 1999.
- [4] W. Nernst, *Nachr. K. Ges. Wiss. Gottingen*, 1906, **1**, 1.
- [5] W. Nernst, Studies in chemical thermodynamics, Nobel Lecture, December 12, 1921; <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/1920/nernst/lecture/>
- [6] L. Masanes, J. Oppenheim, *Nat. Commun.*, 2017, **8**, 14538.
- [7] M. Planck, *Thermodynamik*, 3rd Ed., De Gruyter, 1911.
- [8] V.A. Shaposhnik, *J. Anal. Chem.*, 2008, **63**(2), 199.
- [9] W. Nernst, *Theoretische Chemie*, Ferdinand Enke, Stuttgart, 1893.
- [10] R.A. Millikan, *The Scientific Monthly*, 1942, **54**(2), 85.
- [11] A. Einstein, *The Scientific Monthly*, 1942, **54**(2), 195.
- [12] J.M. Pingarrón, J. Labuda *et al.*, *Pure and Applied Chemistry*, 2020, **92**(4), 641.
- [13] W. Nernst, *Z. phys. Chem.*, 1889, **4**, 129.
- [14] W. Nernst, *Z. phys. Chem.*, 1888, **2**, 948.
- [15] W. Ostwald, W. Nernst, *Z. phys. Chem.*, 1889, **3**, 120.
- [16] F. Scholz, *J. Solid State Electrochem.*, 2017, **21**, 1847.
- [17] H. Helmholtz, *Über die Erhaltung der Kraft*, Druck und Verlag von G. Reimer, Berlin, 1847.
- [18] H. Helmholtz, *Monatsberichte der Königlich-Preussischen Akademie der Wissenschaften zu Berlin* 1877, 713.
- [19] https://eng.bsmu.by/downloads/student/department/general_chemistry/2016-2/28102016/electrochemistry.%20lecture2.pdf
- [20] F. Scholz, H. Kahlert, *Chemical Equilibria in Analytical Chemistry: The Theory of Acid-Base Complex, Precipitation and Redox Equilibria*, Springer, Berlin, 2019, p. 7.
- [21] R. Peters, *Z. physik. Chem.*, 1898, **26**, 193.
- [22] G. Ertl, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2015, **54**, 5828.

ISTRUZIONI PER GLI AUTORI

La *Chimica e l'Industria* è una rivista di scienza e tecnologia e di informazione per i chimici.

Nella rubrica "Attualità" ospita articoli o comunicati brevi su argomenti di interesse rilevante per tutti coloro che operano nella chimica, richiesti dalla redazione o ricevuti come lettere al direttore.

Nella sezione "Science and Technology" pubblica in inglese monografie scientifiche di chimica, ingegneria chimica e tecnologie farmaceutiche, concordate o richieste dal comitato scientifico o dalla redazione.

Nella sezione "Chimica e..." ospita articoli in italiano o in inglese di carattere applicativo, tecnologico e informativo per tutti i settori rilevanti della chimica.

Tutti gli articoli saranno sottoposti al giudizio di almeno un referee.

TESTI

I testi possono essere trasmessi via e-mail, completi di tabelle e figure, con chiara indicazione dei nomi degli autori, scrivendo per esteso anche il nome di battesimo, gli Istituti o Enti presso i quali svolgono la loro attività e relativo indirizzo. Va allegato inoltre un breve riassunto del testo sia in italiano sia in inglese (max 300 battute).

I testi dovranno essere contenuti in non più di 30.000 battute per quanto riguarda la sezione "Science and Technology", e non più di 20.000 battute per quanto riguarda la sezione "Chimica e...". Il numero complessivo di tabelle e figure non dovrebbe essere superiore a 10 per la sezione "Science..." e a 5 per la sezione "Chimica e...". Tutti gli articoli dovranno essere corredati di un'immagine esplicativa dell'argomento da poter utilizzare come foto di apertura.

Il titolo non dovrà essere lungo più di 30 battute.

Immagine, schemi, figure vanno inviate in formato jpg, tiff o gif in file separati. Si raccomanda di uniformare la lingua delle immagini a quella del testo;

I richiami bibliografici (non più di 30-35), da citare all'interno del testo, devono essere numerati progressivamente, con numeri arabi tra parentesi quadre. La bibliografia va riportata in fondo al testo secondo gli esempi:

[1] D.W. Breck, *Zeolite Molecular Sieves*, J. Wiley, New York, 1974, 320.

[2] R.D. Shannon, *Acta Crystallogr.*, 1976, **32**, 751.

[3] U.S. Pat. 4.410.501, 1983.

[4] *Chemical Marketing Reporter*, Schnell Publ. Co. Inc. (Ed.), June 15, 1992.

[5] G. Perego *et al.*, *Proceedings of 7th Int. Conf. on Zeolites*, Tokyo, 1986, Tonk Kodansha, Elsevier, Amsterdam, 129.

La redazione invita inoltre gli Autori ad inviare in allegato (fuori testo) con gli articoli anche fotografie o illustrazioni relative al contenuto, sia di tipo simbolico sia descrittivo, per migliorare l'aspetto redazionale e comunicativo (la direzione se ne riserva comunque la pubblicazione).

Tutto il materiale deve essere inviato per e-mail a: dott. Anna Simonini, anna.simonini@soc.chim.it