

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCXCIX.

1902

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XI.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1902

Elettrochimica. — *Misura della diffusione elettrolitica, dei numeri di trasporto e della mobilità dei ioni.* Nota II di PAOLO STRANEO, presentata dal Socio A. COSSA.

In una Nota inserita in uno dei fascicoli precedenti di questi Rendiconti, sviluppai un metodo per la misura diretta del coefficiente di diffusione e dei numeri di trasporto degli elettroliti e per la conseguente deduzione delle mobilità dei ioni nel caso della dissociazione completa dell'elettrolito. Mi propongo in questa Nota di estendere la teoria esposta, e quindi il metodo di misura, al caso più generale in cui l'elettrolito non sia completamente dissociato. Siccome il metodo esposto è specialmente conveniente per lo studio dell'influenza della concentrazione sulla diffusione e sul trasporto dei ioni, questa generalizzazione sarà certamente utile, perchè ci permetterà di eseguire le misure con soluzioni più concentrate di quelle supposte precedentemente.

Teoria per una soluzione concentrata di un solo elettrolito. — Applicando la legge elementare di Fick per l'idrodifusione e conservando le notazioni impiegate nella Nota precedente, potremo facilmente stabilire l'equazione differenziale del fenomeno della diffusione in una soluzione di un elettrolito non completamente dissociato. Infatti, se noi ammettiamo che la concentrazione in un punto qualsiasi basti a definire lo stato di quella soluzione in quel punto, cioè il numero totale delle monadi ed il rapporto fra il numero delle molecole dissociate e quelle non dissociate, si deduce immediatamente che la quantità di sostanza S che si diffonderà attraverso la sezione q del cilindro, nell'unità di tempo sarà:

$$S = -D_1 q \frac{\partial c}{\partial x} + i \varepsilon (1 - n).$$

Il coefficiente D_1 avrà qui un valore dipendente in generale dal grado della dissociazione e sarà quindi differente dai coefficienti D e D' precedentemente considerati. Il numero di trasporto n relativo al catione conserverà qui il significato attribuitogli da Hittorf, essendo esso indipendente dal grado di dissociazione. Esso sarà cioè il rapporto fra la quantità del catione passata dallo spazio anodico al catodico e la quantità di catione deposto. Procedendo nel modo consueto si dedurrà per il fenomeno della diffusione, l'equazione:

$$(1) \quad \frac{\partial c}{\partial t} = D_1 \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}.$$

I fenomeni che avvengono agli elettrodi ci forniranno come al solito due delle condizioni necessarie alla determinazione della soluzione dell'equazione (1). Sapendo infatti che il fenomeno della diffusione avviene come se dall'elettrodo $x = 0$ uscisse e dall'elettrodo $x = L$ entrasse nello strato di liquido la quantità $i\varepsilon(1-n)$ di elettrolito nell'unità di tempo, potremo affermare che la soluzione della (1) dovrà soddisfare alle condizioni:

$$(2) \quad \left(D_1 \frac{\partial c}{\partial x}\right)_{x=0} = i\varepsilon(1-n) \quad \text{per ogni tempo};$$

$$(3) \quad \left(D_1 \frac{\partial c}{\partial x}\right)_{x=L} = -i\varepsilon(1-n) \quad \text{per ogni tempo}.$$

Infine, supponendo come precedentemente uniforme la concentrazione iniziale avremo:

$$(4) \quad c = c_0 \quad \text{per } t = 0.$$

Per potere integrare quest'equazione ci è utile di introdurre una ipotesi semplificativa, però in perfetto accordo colle condizioni sperimentali. Abbiamo precedentemente veduto e si può facilmente dimostrare anche nel caso attuale, che diminuendo la distanza fra i due elettrodi, possiamo rendere arbitrariamente piccole le differenze di concentrazione, che si riscontrano nel nostro elettrolito. Potremo così giungere ad un limite in cui praticamente saranno trascurabili le variazioni del coefficiente D_1 , e di n nell'intervallo di concentrazioni considerato e quindi integrare l'equazione (1) supponendo in essa e nelle condizioni espresse dalle equazioni (2), (3) e (4) i valori di D_1 ed n costanti.

Questa semplificazione è completamente lecita, quando però si possano sperimentalmente realizzare, come nel caso nostro, le condizioni supposte dalla teoria. Questo artificio fu spesso impiegato in tutti i rami della fisica e diede sempre buoni risultati, quando le condizioni sperimentali erano tali da giustificarlo.

Lo stato stazionario della concentrazione per una corrente di intensità i si deduce come per il caso considerato nella Nota precedente; si avrà quindi:

$$(5) \quad c_s = c_0 + \frac{i\varepsilon(1-n)}{D_1 q} \left(x - \frac{L}{2}\right).$$

Agli elettrodi si avrà:

$$\begin{aligned} \text{Catodo: } (c_s)_{x=0} &= c_0 - \frac{i\varepsilon(1-n)L}{D_1 q} \frac{1}{2} \\ \text{Anodo: } (c_s)_{x=L} &= c_0 + \frac{i\varepsilon(1-n)L}{D_1 q} \frac{1}{2}. \end{aligned}$$

Lo stato variabile delle concentrazioni quando, dopo aver raggiunto lo stato stazionario, si interrompa la corrente e si assuma quell'istante come

lo zero del tempo, si dedurrà in modo identico a quello impiegato nella Nota precedente, e si avrà quindi:

$$(6) \quad c = c_0 - \frac{4}{\pi^2} \frac{i\varepsilon(1-n)}{D_1q} L \left\{ e^{-\frac{\pi^2}{L^2} D_1 t} \cos \frac{\pi}{L} x + \frac{1}{9} e^{-9 \frac{\pi^2}{L^2} D_1 t} \cos \frac{3\pi}{L} x + \dots \right\}$$

Ai due elettrodi le concentrazioni saranno:

$$\text{Catodo: } (c)_{x=0} = c_0 - \frac{4}{\pi^2} \frac{i\varepsilon(1-n)}{D_1q} L \left\{ e^{-\frac{\pi^2}{L^2} D_1 t} + \frac{1}{9} e^{-9 \frac{\pi^2}{L^2} D_1 t} + \dots \right\}$$

$$\text{Anodo: } (c)_{x=L} = c_0 + \frac{4}{\pi^2} \frac{i\varepsilon(1-n)}{D_1q} L \left\{ e^{-\frac{\pi^2}{L^2} D_1 t} + \frac{1}{9} e^{-9 \frac{\pi^2}{L^2} D_1 t} + \dots \right\}.$$

Per avere la forza elettromotrice della pila a concentrazione costituita dal nostro sistema elettrolitico, applichiamo come nel caso precedente la teoria osmotica della pila di Nernst, tenendo però conto della dissociazione incompleta. Indichiamo con α il grado di dissociazione e con k il numero dei ioni in cui una molecola si decompone; $1 + (k-1)\alpha$ sarà il fattore i' di Van 't Hoff. La forza elettromotrice allora, nelle ipotesi restrittive fatte relativamente alla variazione di α , sarà data dalla nota formula:

$$E = -0,0000866 \frac{i'}{n'} \frac{v}{u+v} T \ln \frac{(c)_{x=L}}{(c)_{x=0}} \text{ Volta.}$$

Sostituendo ad i' e a $\frac{u+v}{v}$ i loro valori si avrà:

$$(7) \quad E = -0,0000866 \frac{1+(k-1)\alpha}{n'} (1-n) T \ln \frac{(c)_{x=L}}{(c)_{x=0}} \text{ Volta.}$$

Sostituendo in seguito per c i valori dedotti, sia per lo stato stazionario, sia per quello variabile e sviluppando il logaritmo come precedentemente, avremo rispettivamente per lo stato stazionario:

$$(8) \quad E_s = 0,0001732 \frac{1+(k-1)\alpha}{n'c_0} \frac{(1-n)^2}{D_1} T \frac{i\varepsilon L}{q} \text{ Volta}$$

e per lo stato variabile, dopo un tempo sufficientemente lungo:

$$(9) \quad E = 0,0001732, \frac{1+(k-1)\alpha}{n'c_0} \frac{8}{\pi^2} \frac{i\varepsilon L}{q} T \frac{(1-n)^2}{D_1} e^{-\frac{\pi^2}{L^2} D_1 t} \text{ Volta.}$$

Quest'ultima formula vale naturalmente solo quando sia trascorso un tempo sufficientemente lungo dall'interruzione della corrente.

Finalmente determinando i decrementi logaritmici della forza elettromotrice per l'intervallo di tempo Δt avremo:

$$(10) \quad \ln \frac{(E)_t}{(E)_{t+\Delta t}} = \frac{\pi^2}{L^2} D_1 \Delta t.$$

Mediante le formule (8) e (10) potremo in modo identico a quello impiegato precedentemente, dedurre dalle osservazioni fatte i valori di D , e di n , valevoli per la concentrazione c_0 e per il grado di dissociazione α dell'elettrolito impiegato. Il valore di α si potrà determinare con uno qualsiasi dei soliti metodi, per esempio molto comodamente col metodo della misura delle conducibilità molecolari.

Le semplificazioni che noi abbiamo finora introdotte nello sviluppo della teoria corrispondono a condizioni sperimentali, che possiamo realizzare con qualsiasi grado di approssimazione.

Il metodo si presta quindi assai bene alla misura dei numeri di trasporto e del coefficiente di diffusione degli elettroliti disciolti. Vedremo in seguito come l'esperienza confermi la teoria.

Se però ci proponiamo di giungere alla determinazione delle mobilità U e V dei ioni, dobbiamo entrare in un campo assai più ipotetico ed incerto.

L'incertezza però non è inerente al metodo di misura, ma all'applicazione della teoria osmotica a soluzioni non estremamente diluite. Siccome però quasi tutte le teorie della chimica moderna sono affette da questa inesattezza, credo non del tutto prive d'interesse le poche considerazioni seguenti, quantunque meno rigorose.

Esprimiamo dapprima la quantità di elettrolito, che si diffonde nell'unità di tempo attraverso la sezione q del nostro cilindro per l'azione delle sole forze della diffusione, prendendo a base la teoria osmotica delle soluzioni, invece della legge di Fick, per quanto riguarda la parte di elettrolito dissociato. Supponendo per semplicità l'elettrolito binario ed indicando con α il grado di dissociazione e con p' la pressione osmotica dovuta alle molecole dissociate, la quantità S' di elettrolito dissociato che si diffonderà, sarà data, per le note considerazioni di Nernst, dall'equazione:

$$S' = - \frac{2UV}{U+V} q \frac{\partial p'}{\partial x}.$$

Se supponiamo la soluzione abbastanza diluita per potere applicare ad essa l'eguaglianza fondamentale della teoria osmotica delle soluzioni:

$$p'v = RT,$$

allora potremo eliminare la pressione p' introducendo in sua vece la corrispon-

dente concentrazione c' ; si avrà:

$$S' = - \frac{2UV}{U+V} RT q \frac{\partial c'}{\partial x}.$$

Applicando poi la legge di Fick alla diffusione delle molecole non dissociate, aventi la concentrazione c'' , ed indicando con D'' il coefficiente di diffusione di esse, definito nel modo consueto, si avrà:

$$S'' = - D'' q \frac{\partial c''}{\partial x}.$$

Ma indicando con c la concentrazione totale dell'elettrolito, sarà:

$$c' = \alpha c \quad \text{e} \quad c'' = (1 - \alpha)c.$$

La quantità totale di elettrolito che si diffonde attraverso la superficie q nell'unità di tempo sarà così:

$$(11) \quad S = - \left\{ \alpha \frac{2UV}{U+V} RT + (1 - \alpha) D'' \right\} q \frac{\partial c}{\partial x}.$$

La quantità fra parentesi sarà quindi il coefficiente di diffusione dell'elettrolito per il grado α di dissociazione; esso sarà eguale a quello che abbiamo dedotto sperimentalmente ed indicato con D_1 nella teoria precedente.

In un intervallo di concentrazioni in cui si possa ritenere D'' , U e V costanti, eseguendo due determinazioni di D_1 per i gradi di dissociazione α' ed α'' , si potrà determinare separatamente D'' e $\frac{2UV}{U+V}$.

Si avrà infatti, indicando con D_1' e D_1'' i due valori del coefficiente di diffusione totale dedotti:

$$D_1' = \alpha' \frac{2UV}{U+V} RT + (1 - \alpha') D''$$

$$D_1'' = \alpha'' \frac{2UV}{U+V} RT + (1 - \alpha'') D''.$$

Quindi:

$$(12) \quad \frac{2UV}{U+V} = \frac{D_1'(1 - \alpha'') - D_1''(1 - \alpha')}{\alpha' - \alpha''}, \quad D'' = \frac{D_1' \alpha'' - D_1'' \alpha'}{\alpha'' - \alpha'}.$$

Servendosi poi del valore di n precedentemente dedotto e che nell'ipotesi della costanza di U e V sarà pure costante fra i gradi di dissociazione α' ed α'' , potremo calcolare le quantità U e V . Si osservi, che l'esattezza che si può raggiungere in questa misura, può essere in alcuni casi assai limitata, perchè le quantità volute sono espresse come differenze di altre

quantità che possono essere assai grandi. In alcuni casi perciò converrà limitarsi alla determinazione del numero di trasporto e calcolare poi U e V , determinando separatamente le conducibilità molecolari e servendosi della legge di Kohlrausch.

Esempio sperimentale. — Consideriamo come esempio alcune misure eseguite su soluzioni di solfato di zinco più concentrate di quella impiegata nell'esperienza riportata nella Nota precedente. Il grado di dissociazione ammesso concorda perfettamente con quello misurato da Arrhenius.

Dal decremento logaritmico delle forze elettromotrici si calcolano, mediante la formula (10), i valori di D_1 . Allora si può dai valori osservati per le forze elettromotrici stazionarie calcolare i valori di $1-n$ e quindi di n , servendosi della formula (8).

Nella seguente tabella sono riuniti i risultati di una serie di misure. Nella prima colonna (c) sono riportati i valori delle concentrazioni in gr. mol. per litro; nella seconda l'intensità della corrente in amp.; nella terza colonna (E_s) i valori osservati della forza elettromotrice stazionaria espressi in Volta; nella quarta i valori medi dei decrementi logaritmici (\mathcal{A}); nella seguente i valori calcolati del coefficiente di diffusione totale (D_1); nella sesta il grado di dissociazione (α) misurato; nella nona il valore di $(1-n)$ calcolato.

Nella settima (A) ed ottava (B) colonna sono riportati rispettivamente i valori di $\frac{2UV}{U+V} RT$ e di D'' ; nelle due ultime poi i valori dedotti di U e V .

Per passare da questi ultimi ai valori relativi delle mobilità u e v , basta ricordare che la relazione fra di essi è:

$$U = u \cdot 1,036 \cdot 10^{-13} \qquad V = v \cdot 1,036 \cdot 10^{-13}.$$

c	i	E_s	\mathcal{A}	D_1	α	A	B	$1-n$	U	V
1/2000	$1,05 \cdot 10^{-4}$	0,00968	0,09805	$4,60 \cdot 10^{-6}$	0,90	—	—	0,735	—	—
1/1000	$2,21 \cdot 10^{-5}$	0,01025	0,06070	4,10 "	0,80	$5,10 \cdot 10^{-6}$	$0,06 \cdot 10^{-6}$	0,713	$28,2 \cdot 10^{-13}$	$70,0 \cdot 10^{-13}$
1/500	$4,54 \cdot 10^{-4}$	0,01055	0,05775	3,90 "	0,76	5,12 "	0,10 "	0,704	28,8 "	68,4 "
1/200	$1,30 \cdot 10^{-3}$	0,01107	0,05180	3,51 "	0,66	4,88 "	0,083 "	0,689	28,2 "	61,7 "
1/100	$2,59 \cdot 10^{-3}$	0,01160	0,04704	3,18 "	0,58	4,97 "	0,075 "	0,666	29,8 "	59,5 "
1/50	$5,22 \cdot 10^{-3}$	0,01140	0,04580	3,10 "	0,51	3,70 "	0,25 "	0,654	23,0 "	43,5 "
1/20	$1,40 \cdot 10^{-2}$	0,01145	0,04305	2,91 "	0,43	4,13 "	0,18 "	0,636	25,7 "	35,3 "

Come si vede le variazioni dei coefficienti di diffusione e dei numeri di trasporto risultano perfettamente regolari. I valori di essi sono determinati con un grado elevato di precisione. È pure assai preciso il valore che si

ottiene per $2 \frac{UV}{U+V} RT$ (colonna A), mentre invece non si può ritenere che esatto relativamente all'ordine di grandezza il valore di D' (colonna B).

I valori di U e V non vengono però influenzati da questa incertezza. Essi sono quindi un po' meno esatti dei valori di $(1-n)$, ma sono però di gran lunga più esatti dei valori di D'' .

I precedenti risultati sono sufficienti per dimostrare l'attuabilità pratica di questo metodo di misura. Essi non possono però ancora riguardarsi come esempio di tutta l'esattezza cui si può giungere, perchè le misure furono eseguite cogli apparecchi di cui si disponeva e che non erano certamente i più convenienti.

Mi riservo di dare fra breve tempo una serie di misure eseguite con apparecchi speciali, e di dedurne allora alcune importanti conseguenze sperimentali.

Fisica terrestre. — *Propagazione dei terremoti.* Nota di GIULIO GRABLOVITZ, presentata dal Socio BLASERNA.

Il problema della propagazione dei terremoti è da lungo tempo oggetto di ricerche da parte degli studiosi di geodinamica, senza aver raggiunto ancora una favorevole soluzione; il che se da una parte è da ascrivere alle imperfezioni degli strumenti e dei dati, specialmente in quanto concerne la precisione cronometrica, d'altra parte è dovuto all'indole stessa del fenomeno che, nelle odierne condizioni della registrazione, si presenta in modo vago e spesso mal definito.

Senza fare distinzione d'apparecchi, nè discutere le ragioni del loro differente comportamento, è fuor di dubbio che dal complesso delle registrazioni ottenute coi metodi moderni emergono tre fasi principali, le quali riescono ben distinte nei terremoti di lontana provenienza, confuse in quelli meno lontani, sovrapposte nei vicinissimi; fra quelli il tipo per noi più comune e frequente è quello dei terremoti giapponesi, che all'ingrosso si presentano con le seguenti fasi:

- 1) Impulsi rapidi che giungono in Italia circa un quarto d'ora dopo il principio del terremoto all'epicentro e si protraggono per parecchi minuti.
- 2) Moti rallentati più ampi dei precedenti, 10 minuti dopo, ossia 25 minuti dopo il principio all'epicentro.
- 3) Ingresso d'oscillazioni lente (periodo 15 secondi) 30 minuti dopo la prima fase o 45 dopo il principio all'epicentro; queste oscillazioni raggiungono ordinariamente la loro massima ampiezza da 5 a 10 minuti dopo il loro ingresso e vengono precedute da oscillazioni lentissime (periodo 1 minuto) di poca ampiezza rivelate da strumenti di squisitezza speciale.