ATTI

DELLA

REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCVII.

1910

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XIX.

1° SEMESTRE.

ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1910

Fisica. — *Sulle forze quasi-elastiche dovute ai movimenti browniani.* Nota di O. M. Corbino, presentata dal Socio P. Blaserna.

1. L'applicazione delle teorie cinetiche-statistiche alla spiegazione dei movimenti browniani e delle proprietà delle soluzioni colloidali ha raggiunto la sua completa efficacia negli sviluppi teorici di Einstein e nelle brillanti ricerche di Perrin, che tanto interesse hanno giustamente destato tra i fisici.

La teoria di Einstein, nella duplice forma in cui egli la espose sugli Annalen der Physik [1], costituisce un vero modello di eleganza e di rigore. Ma per la trattazione di alcune questioni già da lui risolute, come pure di altre nuove e di qualche interesse, mi è sembrato utile partire da un punto di vista diverso e che ne permette uno svolgimento più semplice, e più elementare.

2. Il punto di partenza delle mie deduzioni è il seguente.

Le teorie cinetiche-statistiche impongono alle molecole d'un gas, o a quelle della sostanza disciolta, o ai granuli sospesi in una soluzione colloidale *sottratti ad ogni forza esterna*, la suprema regolarità nel supremo disordine; e così nella distribuzione delle particelle, come nella loro orientazione, nessun punto o nessuna direzione può essere privilegiata.

Sotto l'azione d'una forza esterna, agente su ciascuna particella, si produrrà invece una limitata variazione di concentrazione da punto a punto, che cesserà al cessare della forza; l'agitazione termica può perciò considerarsi come l'origine d'una forza antagonista o pseudo-elastica, che impedisce alle particelle di obbedire completamente alle forze esterne; e perciò così come in virtù delle forze elastiche si destano delle reazioni contro le deformazioni, per effetto dell'agitazione termica prendono origine delle pseudo-forze che si oppongono alle variazioni di concentrazione e che dipendono da queste.

È facile trovare l'espressione analitica di queste forze quasi-elastiche in funzione delle variazioni di concentrazione da cui prendono origine. Basta riferirsi a un caso particolare, per esempio ad una forza qualsiasi cui siano sottoposte le molecole d'un gas. Se ciascuna molecola di un elemento di volume d'un gas avente la sezione ds e lo spessore $d\alpha$ è sottoposta ad una forza Π nel senso $d\alpha$, la forza complessiva sarà

$$\Pi \, . \, ds \, . \, d\alpha \, . \, C \, .$$

ove C indica la concentrazione delle molecole, cioè il numero di molecole

[1] Ann. d. Phys. *17*, pag. 249, 1905; *19*, pag. 371, 1906.

nell'unità di volume. L'elemento di volume è in equilibrio sotto l'azione di quella forza e della differenza $dp \,.\, ds$ delle pressioni totali sulle due basi; si ha perciò:

$$C \,.\, \Pi \,.\, ds \,.\, d\alpha = dp \,.\, ds \,.$$

Ma se l'elemento di volume ha la temperatura T e la pressione p, sarà

$$C = \frac{Np}{RT},$$

ove N è la costante di Avogadro ed R la costante dell'equazione

$$pv = RT \tag{1}$$

riferite entrambe all'unità di volume o al volume d'un grammo molecola.

E poichè

$$\frac{dp}{p} = \frac{dc}{c} \tag{2}$$

sarà

$$\Pi = \frac{RT}{N} \frac{d(\log C)}{d\alpha} \,.$$

Indicando con F la reazione quasi-elastica nel senso $d\alpha$ dovuta all'agitazione termica e al fatto che la concentrazione C varia con α, avremo perciò

$$F = -\Pi = -\frac{RT}{N} \frac{d \log C}{d\alpha} \,. \tag{3}$$

Questa formola, per il presupposto fondamentale delle teorie cinetiche e pel principio della equipartizione dell'energia, vale anche nel caso delle soluzioni ordinarie e di quelle colloidali.

Se la forza esterna Π, cui è contrapposta, per l'equilibrio, la forza quasi-elastica F, deriva da un potenziale Φ:

$$\Pi = -\frac{d\Phi}{d\alpha};$$

la formola (3) diviene

$$C = A e^{-\frac{N}{RT}\Phi},$$

ove A è una costante; si ha così una delle formole fondamentali di Einstein. E se il potenziale Φ è quello dovuto alla gravità, si ottiene la legge di ripartizione dei granuli alle diverse altezze verificata con le esperienze di Perrin, che hanno così permesso una delle più sicure determinazioni della costante N.

3. *Coefficiente di diffusione.* — Se in una soluzione esiste, indipendentemente dalla gravità, una variazione della concentrazione C, positiva nel senso α, le particelle migreranno nel senso delle α decrescenti; e il numero di particelle che nel tempo dt traversa uno strato S normale ad α è dato da

$$-\mathrm{D}\frac{d\mathrm{C}}{d\alpha}dt\,.\,\mathrm{S},$$

ove D è il coefficiente di diffusione.

Per calcolarlo si osservi che ogni particella è sottoposta alla forza F data dalla (3) e che subisce da parte del mezzo una resistenza di attrito proporzionale alla velocità v, con un coefficiente di proporzionalità r calcolabile in base alla formola di Stokes:

$$r = 6\pi k a\,, \tag{4}$$

nella quale k è la viscosità del liquido, e a il raggio delle particelle supposte sferiche.

Si ha perciò

$$\mathrm{F} = rv\,.$$

Ma il numero di particelle che traversano con la velocità v lo strato S nel tempo dt è $\mathrm{CS}vdt$; quindi

$$\mathrm{CS}\frac{\mathrm{F}}{\mathrm{R}}dt = -\mathrm{D}\frac{d\mathrm{C}}{d\alpha}\mathrm{S}\,dt$$

e tenendo conto delle (3) e (4),

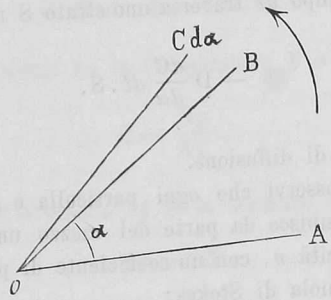
$$\mathrm{D} = \frac{\mathrm{RT}}{\mathrm{N}}\frac{1}{6\pi k a}\,.$$

È questa un'altra formola importante dovuta ad Einstein.

4. *Tempo occorrente per la cessazione della birifrangenza magnetica dopo il cessare del campo.* — La grandezza α che figura nella (3) può rappresentare un parametro qualsiasi che caratterizzi un punto o una direzione intorno alla quale l'agitazione termica tenda a stabilire la uniformità.

Così se le particelle hanno un'asse che un campo magnetico esterno tenda a disporre parallelamente a se stesso, e si indica con $\mathrm{C}d\alpha$ il numero di particelle il cui asse è orientato in modo da formare con la direzione del campo un angolo compreso tra α e $\alpha + d\alpha$, C si potrà ancora interpretare come la concentrazione relativa al valore α del parametro, ed F, misurato dalla (3), come il momento della reazione quasi-elastica prodotta dai movimenti browniani su ciascuna particella.

Se adesso il campo cessa istantaneamente d'agire, le particelle, sotto l'azione delle forze F, tenderanno a riprendere l'uniformità della distribuzione.



L'accrescimento del numero di particelle la cui orientazione è compresa nell'angolo $d\alpha = \mathrm{COB}$ sarà nel tempo dt

$$\frac{\partial C}{\partial t}\, dt\, d\alpha\,,$$

d'altra parte se F è il momento della forza motrice, e r il coefficiente di attrito contro i moti di rotazione, il numero delle particelle la cui orientazione traversa OB nel senso della freccia è

$$\frac{F_\alpha C_\alpha}{r}\, dt$$

mentre ne passano nello stesso senso per OC

$$\frac{F_{\alpha+d\alpha}\, C_{\alpha+d\alpha}}{r}\, dt\,.$$

Si ha perciò ponendo

$$h = \frac{RT}{rN}\,,$$

la nota equazione della propagazione del calore o della diffusione

$$\frac{\partial C}{\partial t} = h\,\frac{\partial^2 C}{\partial \alpha^2}\,, \tag{6}$$

con la condizione che per $t = 0$ la concentrazione è determinata in funzione di α dal modo di azione del campo.

La legge relativa di distribuzione

$$C_0 = C_0(\alpha)$$

si può dedurre perciò dalla (3) conoscendo la forza orientatrice del campo H. Se questa è proporzionale a sen α, sarà

$$\frac{\partial \log C_0}{\partial \alpha} = A \operatorname{sen} \alpha,$$

e

$$\log \frac{C_0}{B} = - A \cos \alpha,$$

ove B è la concentrazione relativa all'angolo $\frac{\pi}{2}$.

Ora l'orientazione è ben lungi dall'essere completa, poichè ci troviamo assai lontani dalla birifrangenza massima raggiungibile con valori illimitati del campo, e perciò $\frac{C_0}{B}$ è poco diverso da 1.

Poniamo

$$\frac{C_0}{B} = 1 + m.$$

Sarà

$$\log \frac{C_0}{B} = m = \frac{C_0}{B} - 1,$$

e quindi

$$\frac{C_0}{B} = 1 - A \cos \alpha,$$

$$C_0 = B [1 - A \cos \alpha].$$

Resta da risolvere la (6) data questa forma di C per $t = 0$. Ora poichè questa è immediatamente scomposta in serie di Fourier, la soluzione della (6) è data immediatamente [1] da

$$C = B [1 - A \cos \alpha \, e^{-ht}]$$

con

$$h = \frac{RT}{rN};$$

e poichè, per i moti di rotazione il coefficiente d'attrito ϱ è dato da

$$\varrho = 8\pi k a^3,$$

ove k è la viscosità del liquido e a il raggio della particella *supposta sferica*, sarà

$$h = \frac{RT}{N} \frac{1}{8\pi k a^3}.$$

[1] V. Poincarè, *Propagation de la Chaleur*, pag. 83.

Ma dai valori delle costanti contenute in questa formola, come anche dalle misure dirette di Perrin sui moti browniani di rotazione, risulta che qualora si esprima a in micron, si ha

$$h = \frac{1,5}{a^3}.$$

Adunque sotto l'azione dei movimenti termici le particelle tenderanno alla orientazione normale con legge esponenziale nel tempo; e la birifrangenza sarà sparita a meno, per es. di $\frac{1}{e^5} = \frac{1}{150}$, quando sia

$$ht = 5.$$

Cosicchè se le particelle avessero le dimensioni di 0,2 micron si richiederebbe un tempo

$$t = \text{circa } \frac{1}{40} \text{ di secondo.}$$

Un tempo ancora maggiore si richiederebbe se le particelle, come è ben probabile, hanno una forma non sferica Ora, come risulta da recenti mie esperienze, la birifrangenza magnetica sparisce dopo un tempo inferiore a $\frac{1}{20.000}$ di secondo, anche con i granuli più grossi a birifrangenza positiva, presi al fondo dslla bottiglia contenente il ferro Bravais, che i sigg. Cotton e Mouton stimano di dimensioni microscopiche, cioè dell'ordine della lunghezza d'onda della luce visibile. Possiamo dunque concludere che: o le particelle, anche le positive, sono incomparabilmente più piccole (quasi al limite della visibilità ultramicroscopica) ovvero che oltre alla forza quasi elastica dovuta ai movimenti browniani interviene qualche altra forza disorientatrice, per esempio una forza mutua tra le particelle, considerate come magnetini permanenti.

Siamo così riusciti a precisare quantitativamente la portata dell'idea emessa da Cotton e Mouton per la quale nei movimenti browniani risiederebbe la forza antagonista contro la tendenza orientatrice del campo che è causa del fenomeno Majorana.

5. Per non incorrere in falsi apprezzamenti sugli effetti reali delle pseudoforze create dalle variazioni di concentrazione, è necessario precisare il meccanismo vero con cui si opera nel mezzo l'eguagliamento delle concentrazioni al cessare della causa che ha prodotto la perturbazione.

Supponiamo che due recipienti A e B, comunicanti attraverso un cannello sottile, contengano due soluzioni con concentrazioni diverse, maggiore per esempio in A.

Malgrado la diversa concentrazione *ciascuna* particella, tanto di A quanto di B, ha esattamente la medesima probabilità di passare nell'altro recipiente; le concentrazioni finiscono col divenire eguali, solo perchè sono in maggior numero le particelle che da A possono migrare verso B, pur avendo *ciascuna* presa in A o in B, la medesima tendenza a migrare rispettivamente verso B o verso A.

Lo stesso vale per le differenze esistenti in un medesimo recipiente. Ciascuna particella conserva, qualunque sia la concentrazione nel posto ove si trova, una assoluta indifferenza a migrare in tutti i sensi, come se le altre non esistessero; e al cessare della causa che ha prodotto le variazioni di concentrazione l'eguaglianza si ristabilisce con un meccanismo analogo a quello dianzi esaminato.

La media dei quadrati delle migrazioni d'una stessa particella in tempi eguali successivi, o di molte particelle nel medesimo tempo, non dipende perciò dalla concentrazione; ma solo dalla temperatura, e dalla viscosità del mezzo, secondo la nota formola semplicissima che l'Einstein ebbe il merito di stabilire e che Perrin potè verificare con le sue brillanti esperienze.

Ciò non toglie che la nozione fittizia delle reazioni quasi-elastiche esercitantisi su ogni particella, come effetto delle variazioni di concentrazione da punto a punto, possa rendere, come abbiamo visto e come si potrebbe vedere con altri esempî, utili servigi.

Chimica. — *Eteri fosforici di alcuni alcooli polivalenti e di alcuni idrati di carbonio* [1]. Nota di Angelo Contardi, presentata dal Socio G. Körner.

In una Nota [2] precedente mi ero occupato della sintesi dell'acido fosfoorganico contenuto nei semi delle piante, ed in altra occasione [3] avevo accennato che, con ogni probabilità, la sintesi vegetale di questo acido non era dovuta ad altro che alla diretta eterificazione dell'inosite preformata coi fosfati acidi trasportati nelle foglie e nelle parti verdi delle piante dalla corrente ascensionale, eterificazione che si compiva sotto l'azione dei cloroplasti.

Ammessa tale ipotesi, ne nascerebbe allora come logica conseguenza che nelle piante, dove al posto dell'inosite ordinaria troviamo invece i suoi

[1] Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica organica della R. Scuola superiore di Agricoltura di Milano.

[2] Angelo Contardi, Rendiconti della R. Acc. dei Lincei, vol. XIX serie 5ª, 1° semestre fasc. I, pag. 23.

[3] Angelo Contardi, Rivista mensile di Sc. Nat., « Natura », vol. I, pag. 100.