

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCXV.

1918

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXVII.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL DOTT. PIO BEFANI

1918

Fisica. — *Nuovo contributo allo studio della legge di Lippmann al contatto del mercurio con l'alcool etilico e la glicerina* ⁽¹⁾. Nota del prof. V. POLARA, presentata dal Socio Riccò.

Una recente ricerca ⁽²⁾ tende a dimostrare che la densità del doppio strato elettrico al contatto del mercurio con i liquidi organici debolmente conduttori — alcool etilico e glicerina — decresce gradatamente fino ad annullarsi quando si polarizza il mercurio come catodo con f. e. m. progressivamente crescente.

Il metodo allora adoperato però non si prestava nè a mettere in evidenza l'eventuale *inversione* del doppio strato, nè a fornire una misura della f. e. m. occorrente per l'annullamento della sua densità (che è anche la differenza di potenziale che si stabilisce al contatto): l'uso del galvanometro infatti determinava delle cause d'incertezza, tendendo esso, a variazione di superficie già avvenuta, a deviare permanentemente dalla parte opposta a quella verso cui si spostava per effetto dell'accrescimento di superficie del mercurio estensibile, e tanto più notevolmente, quanto maggiore era la f. e. m. con cui si polarizzava ⁽³⁾.

Ho voluto quindi studiare il fenomeno evitando questa causa di perturbazione, per tentare di mettere in evidenza l'*inversione* del doppio strato e di misurare con sufficiente approssimazione la f. e. m. occorrente all'annullamento di densità del doppio strato stesso.

Ho perciò sostituito al galvanometro balistico, nella disposizione del Bouty (figura), già adottata nella precedente ricerca, un elettrometro capillare sensibile al centesimo di Volta, ed osservato lo spostamento del menisco mediante un microscopio il cui oculare è fornito d'una scala che appare divisa, procedendo dall'alto al basso, in 10 mm., ciascuno suddiviso in decimi.

I serrafili B e B' delle due cassette di resistenza R ed R', fra di loro riuniti, sono messi in comunicazione col mercurio della pozzetta dell'elettrometro, mentre l'elettrodo β dell'apparecchio di Pellat è messo in comunicazione col mercurio della punta capillare.

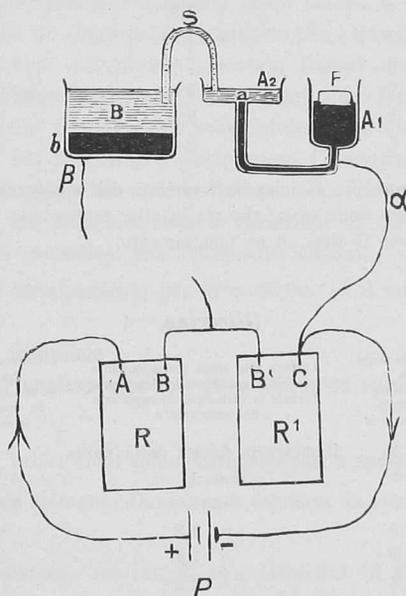
⁽¹⁾ Lavoro eseguito nell'Istituto fisico della R. Università di Catania diretto dal prof. G. P. Grimaldi.

⁽²⁾ Polara e Maresca, Rend. Acc. Lincei, vol. XXVI, 1917, pag. 122.

⁽³⁾ Polara e Maresca, loc. cit., pag. 125.

La corrente che serve a polarizzare come catodo il mercurio a è fornita da un solo elemento Daniel, piccolo modello, disposto in P , nella cassetta R essendo inizialmente inserita la resistenza di 10110 Ohm, e nella cassetta R' resistenza nulla.

Il galleggiante F , perchè la superficie del mercurio a possa aumentare sempre sotto l'impulso di una stessa pressione, è costituito da un bicchiere di vetro contenente una conveniente quantità di mercurio, e lo si introduce nel recipiente A_1 solo quando si vuole far variare la superficie di a .



Inserendo resistenza progressivamente crescente nella cassetta R' — avendo cura di escluderne altrettanta nella cassetta R — si nota un diverso innalzamento del menisco dell'elettrometro, in ragione della diversa f.e.m. che si stabilisce fra C e B' . Con l'aggiunta d'una quantità opportuna di mercurio nella canna dell'elettrometro si riporta ogni volta il menisco alla sua posizione originaria, e solo allora si fa crescere la superficie del mercurio a : si osserva un temporaneo spostamento del menisco, per la durata della variazione di superficie, diverso a seconda della resistenza inserita nella cassetta R' .

Ecco il risultato, sempre concorde, di varie osservazioni fatte con l'alcool etilico e la glicerina:

Alcool etilico.

Resistenza inserita nella cassetta potenziometrica R'	Letture alla scala prima di far variare la superficie del mercurio a	Letture alla scala corrispondente al massimo spostamento del menisco durante la variazione di superficie del mercurio a	Differenza fra le due letture in decimi di mm.	Senso dello spostamento del menisco (1)
0 Ohm	mm. 2	il mercurio fluisce dalla punta	—	abbassamento
1000 "	" 2	mm. 1,1	9	"
2000 "	" 2	" 1,3	7	"
5000 "	" 2	" 1,5	5	"
7000 "	" 2	" 1,7	3	"
8000 "	" 2	" 1,9	1	"
8500 "	" 2	" 1,9+	1-	"
9000 "	" 2	" 2	0	"
9100 "	" 2	" 2+	accenno	innalzamento
9500 "	" 2	" 2,1	1	"
10000 "	" 2	" 2,2	2	"

(1) Poichè il microscopio dà imagine rovesciata dell'apparecchio, uno spostamento del menisco verso lo zero della scala, che sta in alto, corrisponde ad un abbassamento, ed uno spostamento verso il dieci ad un innalzamento.

Glicerina.

Resistenza inserita nella cassetta potenziometrica R'	Letture alla scala prima di far variare la superficie del mercurio a	Letture alla scala corrispondente al massimo spostamento del menisco durante la variazione di superficie del mercurio a	Differenza fra le due letture in decimi di mm.	Senso dello spostamento del menisco
0 Ohm	mm. 2	il mercurio fluisce dalla punta	—	abbassamento
1000 "	" 2	mm. 1	10	"
2000 "	" 2	" 1	10	"
5000 "	" 2	" 1,2	8	"
8000 "	" 2	" 1,7	3	"
9000 "	" 2	" 1,9+	1-	"
9100 "	" 2	" 2+	accenno	innalzamento
9500 "	" 2	" 2,1	1	"
10000 "	" 2	" 2,2	2	"

Dai precedenti risultati si deduce intanto che il doppio strato elettrico al contatto del mercurio con l'alcool e con la glicerina subisce, con l'aumentare della f. e. m. che lo polarizza come catodo, non soltanto una progressiva diminuzione nella densità, ma anche, quando la f. e. m. sorpassa un *determinato* valore, per il quale tale densità assume valor nullo, una *inversione*; restando così dimostrato che la legge di Lippmann (1) si adatta perfettamente anche al contatto del mercurio con i due liquidi organici da me studiati.

(1) Pellat, *Cours d'électricité*, tome III, pag. 149.

Contrariamente poi a quanto pareva risultasse dalle osservazioni col galvanometro balistico ⁽¹⁾, l'annullamento della densità del doppio strato luogo per i due liquidi sensibilmente per una stessa polarizzazione, corrispondente ad una resistenza compresa fra 9000 e 9100 Ohm inserita nella cassetta R': il risultato diverso ottenuto col galvanometro è da attribuire all'incertezza che tale metodo presentava e che perciò appunto aveva solo la pretesa di mettere in evidenza unicamente la progressiva diminuzione della densità del doppio strato.

Nell'intendimento di determinare la f. e. m. necessaria per annullare il doppio strato, polarizzando il mercurio come catodo — cioè anche la differenza di potenziale al contatto del mercurio con i due liquidi studiati ⁽²⁾ — ho misurato la f. e. m. del piccolo elemento Daniel che alimenta il circuito principale, servendomi del metodo potenziometrico del Bouty ⁽³⁾. Alimentando il circuito principale mediante un accumulatore portatile e disponendo nel ramo derivato in cui è inserito l'elettrometro l'elemento Daniel da misurare o un elemento campione al cadmio della f. e. m. di 1,02 Volta il menisco dell'elettrometro era sensibile solo a variazioni di 50 Ohm nella cassetta potenziometrica R' notandosi con l'elemento Daniel

il minimo innalzamento per R' = 6100, ed il massimo abbassamento per R' = 6150,

e con l'elemento campione

il minimo innalzamento per R' = 5720, ed il massimo abbassamento per R' = 5770.

Sciegliendo i valori medi come corrispondenti a spostamento nullo del menisco, la f. e. m. dell'elemento Daniel sarà espressa da $e = \frac{6125}{5745} \times 1,02 = 1,09$ Volta circa ⁽⁴⁾.

Poichè la resistenza interna di tale elemento (3 Ohm circa) è trascurabile rispetto alla grande resistenza (10110 Ohm) inserita costantemente nel circuito principale (quando si voglia fermarsi ai centesimi di Volta nell'apprezzamento della f. e. m. fra B' e C), si deduce che ai valori 9000 e 9100 Ohm di resistenza inseriti nella cassetta R' corrispondono per la f. e. m. fra B' e C i valori di

$$\frac{1,09}{10110} \times 9000 = 0,97 \text{ Volta} \quad \text{e} \quad \frac{1,09}{10110} \times 9100 = 0,98 \text{ Volta.}$$

⁽¹⁾ Polara e Meresca, loc. cit., pag. 124, tavole.

⁽²⁾ Pellat, loc. cit., pag. 147.

⁽³⁾ Pellat, *Cours d'électricité*, tome II, pag. 478.

⁽⁴⁾ Scegliendo i valori estremi 6100 e 5770 risulta $e = 1,08$ Volta circa, l'errore non superando quindi il centesimo di Volta. Con un galvanometro Ayrton e Mather, sensibile alla variazione di 1 Ohm nella cassetta R' si ottiene deviazione nulla nei due casi per R' = 6196 e 5765; con questo metodo la f. e. m. risulta quindi di 1,09 Volta circa.

Fra questi due valori è quindi compresa la f. e. m. capace di annullare la densità del doppio strato quando si polarizza il mercurio estensibile come catodo: essa è sensibilmente eguale a quella determinata dal Pellat ⁽¹⁾ per l'acqua acidulata con acido solforico (1/6 d'acido in volume).

Ho voluto poi confrontare le modalità del movimento del menisco dell'elettrometro nel caso dell'alcool e della glicerina con quelle che si osservano nel caso dell'acqua acidulata ed ho all'uopo invertito i contatti degli elettrodi α e β con l'elettrometro per potere osservare nel campo del microscopio tutto l'innalzamento del menisco.

Per una stessa pressione esercitata dal galleggiante F, ho ottenuto, come media di diverse letture:

per l'acqua acidulata uno spostamento del menisco dalla divisione 2 della scala alla divisione 3,5

per l'alcool e la glicerina uno spostamento del menisco della divisione 2 della scala alla divisione 2,7.

l'innalzamento essendo quindi di 15 decimi di mm. nel 1° caso e di 7 nel secondo.

Ho notato inoltre che mentre nel caso dell'acqua acidulata l'innalzamento del menisco avviene molto rapidamente, raggiungendo esso la massima escursione mentre il mercurio ha invaso solo una piccola parte recipiente A_2 , e ritornando poi con altrettanta rapidità alla sua posizione originaria (mentre la superficie del mercurio a continua ad accrescersi o rimane invariata), nel caso dell'alcool e della glicerina invece il menisco si innalza alquanto più lentamente, raggiunge la massima escursione quando il mercurio a ha invaso gran parte del fondo del recipiente A_2 , e ritorna successivamente, con eguale lentezza, alla sua posizione originaria.

(1) Pellat, *Cours d'électricité*, tome III, pag. 151.