

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA NAZIONALE  
DEI LINCEI

ANNO CCCXVIII.

1921

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXX.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI  
PROPRIETÀ DEL DOTT. PIO BEFANI

1921

Fisica. — *La misura delle differenze di potenziale vere al contatto, col metodo di Lippmann-Pellat* <sup>(1)</sup> <sup>(2)</sup>. Nota di ELIGIO PERUCCA, presentata dal Socio A. NACCARI <sup>(3)</sup>.

Per interpretare i fenomeni elettrocapillari di Lippmann è stata fatta l'ipotesi che il massimo di tensione superficiale tra mercurio e acqua acidulata (per es.) corrisponde all'annullarsi della differenza di potenziale vera al contatto tra questi due liquidi.

In quest'ordine di idee, un appoggio fondamentale alla teoria del contatto risultava dalla deduzione elettrocapillare della differenza di potenziale al contatto del mercurio con l'amalgama di zinco (circa 0,5 volt) <sup>(2)</sup>.

Sebbene sull'ipotesi su esposta si sia andato costruendo un imponente edificio sperimentale (metodo di misura delle f. e. m. vere al contatto, elettrodo a gocce), l'ipotesi stessa è andata perdendo sempre maggiormente di credito, sia per l'asimmetria della curva capillare e le eccezioni alla legge di Lippmann, sia per la complicata spiegazione del debole effetto Peltier <sup>(4)</sup>, sia, infine, perchè, seguendo il suo ordine di idee, Pellat aveva concluso <sup>(5)</sup> che fosse nulla (o quasi nulla) la differenza di potenziale tra un metallo e la soluzione di un suo sale a qualunque concentrazione. Ciò non sembra ammissibile, ed è in disaccordo assoluto con la teoria di Nernst.

Sembra dunque che le considerazioni svolte contengano qualche errore, ma non mi consta che finora sia stato detto quale esso possa essere <sup>(6)</sup>.

*Scopo di questa Nota è di indicare quella che, a mio parere, è la ragione delle discordanze accennate.*

Le ragioni che si adducono a prova che il massimo della costante capillare corrisponde all'annullarsi della differenza di potenziale al contatto sono le seguenti:

1°) una differenza di potenziale è dovuta a un doppio strato, questo è costituito da due cariche elettrostatiche uguali e di segno opposto, distri-

<sup>(1)</sup> Lavoro eseguito nell'Istituto fisico dell'Università di Torino.

<sup>(2)</sup> Jour. de Phys., 6, pag. 374, a. 1887; Cours d'Élect., III, pag. 176, a. 1908.

<sup>(3)</sup> Presentata nella seduta del 6 marzo 1921.

<sup>(4)</sup> Jour. de Phys., 9, pag. 122, a. 1880; 2, pag. 120, a. 1883.

<sup>(5)</sup> Ann. de Chim. et de Phys., 19, pag. 562, a. 1890.

<sup>(6)</sup> V. p. es. Bouasse, Cours de Magn. et d'Électr., III, pag. 375 e segg., a. 1916.

Sono recenti due lavori sull'elettrocapillarità (Gouy, Ann. de Phys., 8, pag. 129, a. 1917; Frumkin, Phil. Mag., 40, pp. 363, 375, a. 1920), ma non vi si tenta di accordare i fatti su indicati.

buite sulle due facce della superficie di separazione mercurio-acqua acidulata. Tali distribuzioni, per un fenomeno analogo alla tensione elettrostatica (repulsione tra le cariche di ciascuna distribuzione) producono una diminuzione della tensione superficiale e quindi della costante capillare. Se la differenza di potenziale è nulla, il doppio strato è nullo, e la costante capillare, non indebolita, presenta il suo valore massimo.

2°) a riprova di ciò, un'estensione della superficie mercurio-acqua acidulata è generalmente accompagnata da una variazione della potenza del doppio strato, perchè le cariche elettrostatiche preesistenti si distribuiscono su di una superficie più ampia. Ne consegue una variazione nella differenza di potenziale al contatto, e il circuito del Pellat (fig. 36 di pag. 146, *Cours d'Électr.*, III, 1908) non è più in equilibrio elettrico; questo è ristabilito da una corrente temporanea indicata dal galvanometro <sup>(1)</sup>. Nelle stesse condizioni in cui il mercurio presenta il massimo di costante capillare, la variazione di superficie del mercurio non dà luogo a corrente. Si ha una conferma (secondo Pellat) che in tali condizioni non esistono cariche elettriche formanti doppio strato alla superficie del mercurio. Ora, l'esperienza di Pellat qui ricordata non riesce se l'elettrolito è un sale di mercurio, o, sostituendo al mercurio un'amalgama che si comporta come il metallo contenutovi, se l'elettrolito è un sale di questo metallo. Ne viene la conclusione del Pellat che non esiste differenza di potenziale tra metallo e soluzione di un suo sale.

Ora, io desidero far notare che le ragioni 1°) e 2°) non si applicano a un doppio strato che goda delle seguenti due proprietà:

1°) si formi in un tempo brevissimo (minore di quello necessario perchè una corrente venga lanciata nel circuito di Pellat);

2°) si formi sul posto, non sia cioè prodotto da correnti analoghe a quelle di carica di un condensatore, non attraversanti lo spessore del doppio strato e provenienti dal resto del circuito; ma il doppio strato sia prodotto da cariche elettriche che si spostano dall'una all'altra faccia del doppio strato stesso, attraverso il suo spessore.

È evidente che il doppio strato avente queste due proprietà non può cooperare alla creazione della corrente che si osserva nel circuito di Pellat, quando varia la superficie di uno dei due elettrodi.

Che un tale doppio strato non diminuisca la tensione superficiale, ma anzi cooperi al suo valore <sup>(2)</sup>, si dimostra facilmente con considerazioni energetiche.

<sup>(1)</sup> È interessante rifare tale esperienza con un sensibile elettrometro capillare sostituito al galvanometro. Recipiente ed elettrometro siano ben isolati. L'equilibrio turbato si ristabilisce parzialmente non appena sia cessata la variazione di superficie del mercurio, ma pone un tempo sensibile (alcuni minuti) per ristabilirsi totalmente. Si deve concludere che la formazione del doppio strato di regime non è istantanea. È questo un risultato già noto.

<sup>(2)</sup> È probabile che ne costituisca la parte fondamentale, se non addirittura la totalità. V., per il caso part. del mercurio. J. Frenkel, *Phil. Mag.*, 33, pag. 311, a. 1917.

La tensione superficiale  $A$  è infatti definita dalla relazione:

$$A ds = dL$$

ove  $ds$  è l'aumento di superficie,  $dL$  è il lavoro che occorre eseguire durante l'estensione  $ds$ .

Il lavoro  $A ds$  trovasi in energia superficiale, analoga a quella di posizione e viene restituita dalla superficie quando questa subisca una contrazione  $-ds$ . Ora, un doppio strato formantesi istantaneamente sul posto possiede l'energia potenziale

$$2 \cdot \pi \cdot \delta \cdot \sigma^2 \cdot ds$$

onde l'estensione  $ds$  richiederà un lavoro

$$A' \cdot ds = dL' = 2 \cdot \pi \cdot \delta \cdot \sigma^2 \cdot ds$$

corrispondente all'apparizione di tale energia potenziale elettrostatica. Quindi un doppio strato avente le proprietà supposte e di potenza  $\delta \cdot \sigma$  coopera alla tensione superficiale, aumentandola del termine

$$A' = 2\pi \cdot \delta \cdot \sigma^2.$$

Se ne deduce la legittimità dell'ipotesi che il massimo di tensione superficiale corrisponde all'annullarsi della differenza di potenziale tra mercurio e acqua acidulata, soltanto nel caso della inesistenza di doppi strati aventi le due proprietà suddette.

Ora, non può escludersi, anzi a mio parere è probabile, l'esistenza di un doppio strato che potremmo dire *atomico* al contatto di due corpi eterogenei, doppio strato risultante dai doppi strati di Frenkel caratteristici di ciascuno dei due corpi <sup>(1)</sup>. Questo doppio strato atomico risultante gode certamente delle due proprietà precedenti: è dunque causa di una differenza di potenziale anche quando la tensione superficiale presenta il valore massimo.

Se poi si ammette che il doppio strato di Nernst *tra un metallo e un suo sale* (dunque nel caso in cui manca la polarizzazione) abbia le due precedenti proprietà, sono anche spiegate le esperienze a risultato negativo del Pellat, qualora al mercurio si sostituisca un'amalgama, e all'acqua acidulata una soluzione di un sale del metallo contenuto nell'amalgama.

La seconda proprietà (cioè il formarsi del doppio strato senza correnti di carica provenienti dall'esterno) è parte fondamentale della teoria del doppio strato di Nernst.

Che la prima proprietà valga almeno per la massima parte del doppio strato di Nernst è cosa facilmente comprensibile quando si pensi al mecca-

<sup>(1)</sup> Le considerazioni che mi inducono ad estendere il concetto di Frenkel al caso del contatto tra due corpi, non possono trovare posto qui.

nismo molecolare che serve alla creazione di tal doppio strato, e si tenga conto delle condizioni nettamente favorevoli allo stabilirsi dell'equilibrio tra gli ioni positivi dalle due parti della superficie di contatto quando tali ioni siano identici.

Non ho qui la pretesa di discutere a fondo dei fenomeni elettrocapillari, ma a me pare che dell'elemento nuovo da me indicato, occorra tener conto nel negare la legge di Lippmann (la tensione superficiale è funzione soltanto della differenza di potenziale tra i due corpi in contatto), e di questo elemento sarà opportuno tener conto negli studi sull'asimmetria della curva capillare e sui diversi valori del massimo della tensione superficiale per i vari elettroliti.

Intanto resta fissata la probabile causa delle contraddizioni accennate a pag. 57, in particolare delle forti differenze di potenziale vere al contatto tra metalli, trovate dal Pellat.

Fisica. — *Conducibilità e potere termoelettrico nel campo magnetico, secondo la teoria elettronica.* Nota di M. LA ROSA, presentata dal Corrisp. MACALUSO <sup>(1)</sup>.

In occasione di alcune mie ricerche <sup>(2)</sup> sul mutamento del potere termoelettrico (P) di una coppia *Cu Bi* per azione dal campo magnetico, ho cercato di portare questo mutamento, e quello della resistenza, sotto la cornice della ordinaria teoria elettronica dei metalli, ascrivendo i due fenomeni, essenzialmente al successivo mutare della concentrazione elettronica del bismuto al crescere del campo <sup>(3)</sup>.

In una recente Nota di questi « Rendiconti », il prof. Corbino <sup>(4)</sup>, dopo aver manifestato il dubbio che il metodo di verifica da me seguito, perchè molto indiretto, possa avermi occultato la verità, applica alle mie stesse misure un metodo semplice di verifica diretta, che lo conduce a concludere che l'accordo da me segnalato non esiste.

Partendo dalla relazione nota:

$$(1) \quad P_{ab} = \frac{2}{3} \frac{\alpha}{e} \log \frac{n_a}{n_b}$$

il prof. Corbino trova facilmente il rapporto  $n_o/n_H$  tra le concentrazioni elettroniche del bismuto a campo nullo ed a campo H per mezzo dei rapporti  $P_H/P_o$  da me misurati.

<sup>(1)</sup> Presentata nella seduta del 6 febbraio 1921.

<sup>(2)</sup> N. Cim. s. VI, vol. XVIII, pag. 26, a. 1919.

<sup>(3)</sup> " " " " 39, a. 1919,

<sup>(4)</sup> Rend. R. Acc. Lincei, s. 5<sup>a</sup>, vol. XXIX, 2<sup>o</sup> sem., pag. 282, a. 1920.