

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA NAZIONALE
DEI LINCEI

ANNO CCCXXI
1924

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXXIII.

1° SEMESTRE.



ROMA

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

1924

Fisica. — *Sulla conducibilità elettrica delle fiamme contenenti sali alcalini.* Nota di A. PONTREMOLI, presentata dal Socio CORBINO.

H. A. Wilson a conclusione dei suoi importanti lavori sulla conducibilità delle fiamme contenenti sali alcalini formula una teoria che giustifica i risultati sperimentali ottenuti e la quale si basa essenzialmente sul concetto che nella fiamma si abbia un equilibrio di ionizzazione tra il metallo alcalino, l'ione positivo e l'elettrone in cui si dissocia per temperatura e gli analoghi costituenti di un prodotto di combustione abbastanza facilmente ionizzabile, contenuto nella fiamma. Con questa ipotesi egli arriva ⁽¹⁾ alla relazione

$$(1) \quad c = \left(\frac{l^2 - 1}{l} \right) (al + b)$$

dove c è la concentrazione totale del sale alcalino per unità di volume, l è la conducibilità della fiamma riferita ad una conducibilità unitaria per $c = 0$, a è una costante che varia con l'elemento alcalino introdotto nella fiamma, b è una costante d'esperienza non dipendente da esso: per grandi conducibilità, tale relazione coincide con quella del Arrhenius secondo cui la conducibilità varia con la radice quadrata della ionizzazione.

Recentemente il Wilson in collaborazione col Noyes ⁽²⁾ ha applicato i noti concetti del Meg Nad Saha sull'equilibrio di ionizzazione per temperatura ⁽³⁾ e ha dimostrato come i valori *relativi* dei potenziali di ionizzazione dei metalli alcalini siano ricavabili con buon risultato dai dati sperimentali sulle conducibilità e che le costanti di ionizzazione concernenti gli equilibri tra atomi indissociati, ioni positivi ed elettroni sono paragonabili a quelle che si ottengono dalla formula della isocora di reazione del Meg Nad Saha per la temperatura della fiamma. Lo scopo di questa Nota è quello di dimostrare come si possa teoricamente ricavare, partendo da costanti universali, dai potenziali di ionizzazione e dalla temperatura della fiamma, non solo il valore relativo dei potenziali di ionizzazione ma anche il valore assoluto della conducibilità nelle zone della fiamma ove sussiste un equilibrio di ionizzazione, le zone cioè a sufficiente distanza

⁽¹⁾ Phil. Trans. Roy. Soc. A., 216, pag. 80, 1915.

⁽²⁾ Astroph. Journ., 157, pag. 20, 1923.

⁽³⁾ Phil. Mag., 40, pag. 472, 1920.

dagli elettrodi in cui vale la legge di Ohm. Ricaveremo così una interpretazione generale delle esperienze del Wilson, condotte appunto in tale regione e che portano alla relazione suscitata.

Riprendiamo la dimostrazione che guida alla (1). Siano K_M la costante di equilibrio di ionizzazione relativa al metallo alcalino M alla temperatura assoluta T, N_M, N_M^+ le concentrazioni per unità di volume di atomi non ionizzati M e ioni positivi M^+ ; K_F, N_F, N_F^+ , gli analoghi valori relativi al prodotto di combustione F contenuto nella fiamma, $(N_E)_0$ la concentrazione degli elettroni, quando la fiamma non contiene M, N_E quella quando M vi sussiste alla concentrazione c . Avremo

$$(2) \quad K_M = \frac{N_M^+ N_E}{N_M}, \quad K_F = \frac{N_F^+ N_E}{N_F}$$

Ammettiamo come le esperienze del Wilson (1) confermano, che gli ioni positivi nella fiamma abbiano velocità trascurabile rispetto a quella degli elettroni: la conducibilità L secondo la teoria di Drude-Thomson, diventerà

$$(3) \quad L = \frac{N_E e^2}{6 kT} \lambda u$$

ove e, λ, u rappresentano la carica, il cammino libero medio e la velocità di un elettrone, k la costante di Boltzmann. La (3) potrà anche scriversi

$$(4) \quad AL = N_E = N_M^+ + N_F^+$$

dove A è una costante per una data temperatura ed una data fiamma, nè varia con la concentrazione dei sali alcalini finchè questa, come riterremo, non sia tale da influire sul cammino libero medio degli elettroni. Dalla (4) ricordando che $c = N_M + N_M^+$ e tenendo conto delle (2) si ricava

$$(5) \quad AL = \frac{K_F N_F}{AL} + \frac{K_M c}{AL + K_M}$$

Sia L_0 il valore di L per $c = 0$ avremo dalla (4) $AL_0 = (N_E)_0 = (N_F^+)_0$, donde per le (2) $K_F N_F = A^2 L_0^2$ e potremo pertanto anche scrivere la (5)

$$(6) \quad AL = \frac{A^2 L_0^2}{AL} + \frac{K_M c}{AL + K_M}$$

Da questa relazione si ricava la (1) del Wilson, ove si ponga $L = l L_0$, cioè si attribuisca una conducibilità unitaria alla fiamma priva di sale alcalino ($c = 0$). Infatti dalla (6) si ottiene

$$c = \left(\frac{L^2 - L_0^2}{L} \right) \left(A + \frac{A^2 L}{K_M} \right) = \left(\frac{l^2 - 1}{l} \right) \left(\frac{A^2 L_0^2}{K_M} l + AL_0 \right)$$

(1) Wilson trova per la mobilità degli elettroni 2450 cm./sec. (Phys. Rev 3, pag. 375, 1914) e per la mobilità degli ioni positivi 1 cm./sec. (Phil. Trans. Roy. Soc. A. 216, pag. 71, 1915).

ossia

$$(7) \quad c = \left(\frac{l^2 - 1}{l} \right) \left(\frac{(N_F^+)_0^2}{K_M} l + (N_F^+)_0 \right)$$

Confrontiamo i coefficienti della (1) e della (7): $b = (N_F^+)_0$ è la concentrazione per unità di volume degli ioni positivi di F, quando $c = 0$, alla temperatura T della fiamma; $a = \frac{(N_F^+)_0^2}{K_M}$ è il rapporto tra il quadrato di questa concentrazione e la costante di equilibrio per la ionizzazione del metallo alcalino alla temperatura T la quale, come è noto, è data da

$$K_M = \left(\frac{2\pi m kT}{h^2} \right)^{3/2} e^{-\frac{eV}{kT}} \quad (1)$$

ove m è la massa dell'elettrone, h è la costante di Planck, V il potenziale di ionizzazione del metallo presente.

Avremo pertanto

$$(8) \quad \begin{cases} a = (N_F^+)_0^2 \left(\frac{h^2}{2\pi m kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{eV}{kT}} \\ b = (N_F^+)_0 \end{cases}$$

Ove si conoscesse il potenziale di ionizzazione V_0 di F e posto

$$c = (N_F)_0 + (N_F^+)_0,$$

si otterrebbe facilmente (2)

$$(N_F^+)_0 = c_0^{1/2} \left(\frac{2\pi m kT}{h^2} \right)^{3/4} e^{-\frac{eV_0}{2kT}}$$

ossia il numero di ioni positivi $(N_F^+)_0$ in funzione della concentrazione per unità di volume delle molecole del prodotto di combustione F considerato, del suo potenziale di ionizzazione, della temperatura della fiamma e di costanti universali.

Diventerebbero le (8)

$$\begin{cases} a = c_0 e^{-\frac{V_0 - V}{kT}} \\ b = c_0^{1/2} \left(\frac{2\pi m kT}{h^2} \right)^{3/4} e^{-\frac{eV_0}{2kT}} \end{cases}$$

(1) Meg Nad Saha, loc. cit.

(2) Phil. Mag., 46, pag. 534, 1923.

Noti pertanto i valori dei potenziali di ionizzazione di F e di M e la temperatura assoluta della fiamma, è possibile mediante la (7) e le (10) calcolarne la conducibilità rispetto a quella assunta come valore unitario, e attraverso poi alla determinazione del cammino libero medio e della velocità degli elettroni presenti (che si può avere con buona approssimazione mediante i comuni metodi della teoria cinetica dei gas) è possibile risalire al valore di A e pertanto anche a quello delle conducibilità per la fiamma priva di sale.

Nel dispositivo sperimentale usato dal Wilson non ci sembra di poter specificare quale fosse la natura di F e quindi il suo potenziale di ionizzazione: potremo però ricavare indirettamente il valore di $(N_F^+)_0$ dal calcolo che il Wilson fa ⁽¹⁾ per la pressione parziale degli elettroni della fiamma senza sale, usando i dati sperimentali sulla sua conducibilità e ammettendo che in essa sussista una temperatura di 2000 gradi assoluti. Si ottiene così un valore $(N_F^+)_0 = 1,2816 \cdot 10^9$ da cui per la (9) si ha $V_0 = 8,05$ volta, potenziale di ionizzazione relativamente piccolo rispetto a quello degli elementi gassosi e il quale non può concernere appunto che qualche prodotto di combustione. A proposito della temperatura di 2000 gradi introdotta, convien notare che il Wilson misurava in realtà con una coppia termoelettrica nell'interno della fiamma 1923 gradi assoluti e che egli le attribuisce quella maggior temperatura perchè si deve ritenere la coppia più fredda della fiamma.

Assunto per $(N_F^+)_0$ il suddetto valore possiamo ricavare mediante le (8) i rapporti $\frac{b}{a}$ per i cinque elementi alcalini: il seguente specchietto ci mostra i valori di tali rapporti alla temperatura di 1900 e 2000 gradi.

ELEMENTI	Cs	Rb	K	Na	Li	
Potenziali di ionizzazione	3,873	4,154	4,317	5,111	5,362	
$\frac{b}{a}$	T = 1900	5,303	0,924	0,375	0,0024	0,00050
	T = 2000	19,094	3,631	1,386	0,00127	0,00289

Potremo inoltre dai valori dati dal Wilson ⁽²⁾ per $\frac{b}{a}$, e che egli determina empiricamente per far coincidere con la (1) i risultati sperimentali,

⁽¹⁾ Astroph. Journ. 127, pag. 31, 1923.

⁽²⁾ Astroph. Journ. 157, pag. 30, 1923.

ricavare le temperature effettive della fiamma all'atto delle misure di conducibilità: tali determinazioni saranno peraltro possibilmente affette da un piccolo errore per il modo come abbiamo determinato $(N_F^+)_0$ e perchè lo supponiamo costante, non potendo operare diversamente con i dati a nostra disposizione.

Si avrà approssimativamente

ELEMENTI	Cs	Rb	K	Na	Li
$\frac{b}{a}$	10	2,25	1,38	0,0160	0,0023
T	1947	1963	2000	2015	1988

ossia una media di circa 1982 gradi assoluti mentre la coppia ne segnava 1923 ed il Wilson ne assume, per le note ragioni, 2000. Le temperature calcolate rilevano una certa regolarità di andamento: crescono dal cesio al sodio per poi ricalare col litio, ma non ci sembra possibile dai dati del Wilson indagare se si tratti di non perfetta costanza della temperatura, nelle varie esperienze coi diversi sali, oppure di una caratteristica dei fenomeni studiati.

Ci resterebbe da fare la determinazione numerica della conducibilità e il suo confronto coi dati sperimentali, ci sembra però questo lavoro superfluo, perchè abbiamo giustificato i valori empirici delle costanti della formula del Wilson la quale è già stata da lui controllata coi dati sperimentali.

Concludendo: nell'ipotesi che in una fiamma contenente un sale alcalino vi sia equilibrio termico di ionizzazione tra esso ed un prodotto di combustione appartenente alla fiamma è possibile determinare teoricamente il valore effettivo della conducibilità elettrica, nella regione in cui vale la legge di Ohm, in funzione della temperatura della fiamma e di costanti universali e atomiche.

Sarà oltremodo interessante portare la teoria ad un'altra verifica più completa, servendosi della fiamma di un elemento gassoso con potenziale di ionizzazione ben definito, in modo di poter determinare con sicurezza la concentrazione degli ioni positivi quando non vi è il sale alcalino.