È quasi superfluo il ricordare che la ionizzazione che ha luogo alla superficie del rame nel processo di ossidazione verso i 270° presenta grande analogia coll' ionizzazione dell'aria in presenza di fosforo, che già si ossida spontaneamente alla temperatura ordinaria.

Per gli ioni prodotti nell'ossidazione del fosforo e per quelli prodotti preparando alcuni gas per via chimica il Bloch ¹⁾ ha trovato una mobilità molto piccola e conseguentemente pure un valore molto piccolo del coefficiente di ricombinazione; sarebbe interessante di determinare i valori corrispondenti per gli ioni positivi prodotti nell'ossidazione del rame: ma poichè la disposizione sperimentale richiede per questo altri mezzi oltre quelli qui adoperati, mi riservo di eseguire in altro tempo tali determinazioni.

Torino, Istituto Fisico dell' Università, ottobre 1906.

**ALCUNE CONSIDERAZIONI INTORNO ALLA TEORIA DELLA TENSIONE DI SOLUZIONE
DEI VALORI DI DECOMPOSIZIONE.**

Nota del Dott. UGO GRASSI.

Per mezzo di considerazioni puramente termodinamiche si può dimostrare che quando il passaggio di 96540 Coulombes dalla soluzione all'elettrodo è accompagnato in modo invertibile dal depositarsi sull'elettrodo di un ione equivalente allo stato neutro, la differenza di potenziale tra la soluzione e l'elettrodo stesso è data da :

$$(1) \quad \phi_s - \phi_e = \frac{RT}{v\varepsilon} \lg \frac{P}{p}$$

essendo v la valenza dell'ione stesso, p la pressione osmotica dell'ione nella soluzione considerata, T la temperatura assoluta, $R = 821 \times 101325$, $\varepsilon = 9654$ e le ϕ essendo misurate in unità elettromagnetiche C.G.S. Alla costante P che nella deduzione termodinamica appare semplicemente come una co-

1) Bloch, Journal de Phys que, Tomo 3, 1904.

stante di integrazione Nernst che per il primo stabilì la formula (1) dette il nome di tensione di soluzione.

Essa assume il significato concreto quando si deduca la formula stessa scrivendo che gli ioni soggetti contemporaneamente alla spinta dovuta alla caduta della pressione da P a p ed a quella in verso opposto dovuta al campo elettrico sono in equilibrio.

La interpretazione della costante P come tensione di soluzione sollevò le obiezioni di Lehefeldt ¹⁾ il quale venne alla conclusione, evidentemente smentita dai fatti, che per ogni centimetro quadrato di superficie di un elettrodo di zinco debbano penetrare in soluzione grammi 1,27 di zinco prima che sia stabilito l'equilibrio elettrico tra l'elettrodo e la soluzione in cui va immerso.

Il calcolo era da Lehefeldt eseguito alla seguente maniera: Le due cariche uguali ed opposte distribuite superficialmente in due strati di densità σ infinitamente vicini si attirano con una forza data da:

$$\frac{2 \pi \sigma^2}{D}$$

essendo D la costante dielettrica del mezzo solvente. Questa forza deve secondo Lehefeldt fare equilibrio alla differenza tra la tensione di soluzione del metallo e la pressione osmotica della soluzione, e poichè nel caso dello zinco $P = 10^{25} \frac{\text{Dine}}{\text{cent}^2}$ e quindi p è trascurabile rispetto ad essa, $D = 80$ (per l'acqua) ne risulta $\sigma = 377.10^4$ Coulombs; ossia, poichè ogni equivalente ha una carica di 96540 Coulombs, ogni centimetro quadrato deve contenere 0,039 equivalenti di zinco ovvero grammi 1.27 circa.

Krüger ²⁾ addusse alcune ragioni plausibili per dimostrare come il Lehefeldt era partito da premesse sbagliate. E senza preoccuparsi della forma precisa di distribuzione degli ioni eseguiva il calcolo alla seguente maniera:

1) Z. für phys. Chem., 32^o, pag. 360.

2) Z. für phys. Chem., 35^o, pag. 18.

Indicando con C la capacità dell'elettrodo per ogni centimetro quadrato, con σ la sua densità e con E la differenza di potenziale che si ha tra esso e la soluzione, deve notoriamente verificarsi la relazione

$$\frac{\sigma}{C} = E.$$

Ora la C è data da misure della capacità di polarizzazione ed è posta da Krüger in via approssimata uguale a 20 microfaraday. Ammesso ciò ponendo come effettivamente si osserva $E = 0,5$ Volt si ha una densità di 10^{-5} Coulombs, la quale corrisponde a $3 \cdot 10^{-9}$ grammi di zinco per ogni centimetro quadrato.

2) Ci proponiamo ora di dimostrare (più che altro a scopo didattico) come se invece di ammettere come faceva Lehefeldt che la elettricità si distribuisca in forma di doppio strato, ammettiamo una distribuzione di elettricità in forma di semplice strato sulla faccia dell'elettrodo e corporea nella regione della soluzione ad esso contigua si può facilmente arrivare a conclusioni relative alla quantità di zinco entrato in soluzione che non sono tanto in contraddizione con i fatti osservati come quelle cui era giunto Lehefeldt. In altre parole si può ammettere che il passaggio dalla pressione di soluzione P a quella osmotica p si avveri in uno strato così sottile che, una quantità di ioni piccola a piacere serva con il campo elettrico originato con le cariche a equilibrare la spinta dovuta alla differenza della pressione di soluzione a quella osmotica. Naturalmente i risultati che si otterranno avranno un valore approssimato anche per la circostanza che la legge di Avogadro che servirà di base agli sviluppi successivi ha solo la validità di una legge approssimata.

Come fu stabilito da Nernst e da Planck quando gli ioni di valenza ν si muovono in un liquido che oppone una certa viscosità al loro movimento la componente della velocità di ciascun ione sull'asse delle x è data da :

$$(a) \quad u \left(\frac{-RT}{\nu} \frac{\partial \lg p}{\partial x} \mp \epsilon \frac{\partial \Phi}{\partial x} \right)$$

essendo u una costante dipendente dalla natura dell'ione, R, T, ϵ, p, Φ conservando il significato loro precedentemente attribuito.

Nel caso dell'equilibrio questa espressione deve essere nulla. Consideriamo per semplicità un elettrodo positivo immerso in acqua pura o in una soluzione così povera di ioni che si possa ammettere che la differenza di potenziale tra l'elettrodo e la soluzione si stabilisca esclusivamente per l'entrare nella soluzione del metallo allo stato di ione, il quale lasci perciò sull'elettrodo una quantità equivalente di elettricità negativa distribuita in un semplice strato; ed inoltre (sempre per maggiore semplicità) supponiamo che la faccia dell'elettrodo sia piana ed indefinita cosicchè le diverse variabili siano funzioni esclusivamente della loro distanza x dalla faccia dell'elettrodo considerato; avremo in tali ipotesi la sola equazione

$$(b) \quad \frac{RT}{v} \frac{\partial \lg p}{\partial x} - \epsilon \frac{\partial \Phi}{\partial x} = 0 .$$

In tutti i punti interni alla soluzione la elettricità avrà una distribuzione corporea e la sua densità ρ sarà data dalla equazione di Poisson

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} = - \frac{4\pi g^2}{K} \rho$$

essendo g la velocità critica e K la costante dielettrica (81 per l'acqua).

D'altra parte si può esprimere la densità elettrica per mezzo della concentrazione degli ioni tenendo conto che per la legge di Avogadro quest'ultima è espressa in grammi equivalenti per ogni cm^3 da

$$\frac{vp}{RT} ;$$

e poichè ogni ione porta con sè la carica ϵ si avrà

$$(c) \quad \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} = - \frac{4\pi \epsilon v g^2 p}{K RT} ;$$

derivando la (b) rispetto ad x e sostituendo a $\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2}$ il valore dato dalla (c) si ha :

$$\frac{\partial^2 \lg p}{\partial x^2} = p \frac{4\pi \epsilon^2 g^2 \nu}{K R^2 T^2}.$$

Moltiplicando i due membri di quest'ultima per $2 \frac{\partial \lg p}{\partial x}$ ed integrando la equazione risultante rispetto ad x si ottiene

$$\left(\frac{1}{p} \frac{\partial p}{\partial x} \right)^2 = \frac{8\pi \epsilon^2 g^2 \nu}{K (RT)^2} p + C.$$

Dalla quale separando le variabili e integrando con le note regole di calcolo si ha

$$x = \frac{1}{2\sqrt{C}} \lg \frac{\sqrt{\frac{8\pi \nu}{K} \left(\frac{\epsilon g}{RT} \right)^2 p + C} - \sqrt{C}}{\sqrt{\frac{8\pi \nu}{K} \left(\frac{\epsilon g}{RT} \right)^2 p + C} + \sqrt{C}} - M$$

essendo M e C costanti da determinarsi in maniera opportuna.

Da questa equazione passando dai logaritmi ai numeri, isolando il radicale e quadrando otteniamo :

$$\frac{8\pi \epsilon^2 g^2 \nu}{K R^2 T^2} p + C = C \left(\frac{e^{\frac{2(x+M)\sqrt{C}}{1}} + 1}{e^{\frac{2(x+M)\sqrt{C}}{-1}} - 1} \right)^2$$

donde :

$$p = \frac{K R^2 T^2}{8\pi \nu \epsilon^2 g^2} C \frac{4e^{\frac{2(x+M)\sqrt{C}}{1}}}{\left(e^{\frac{2(x+M)\sqrt{C}}{-1}} - 1 \right)^2}.$$

Le costanti di integrazione C ed M sono a priori arbitrarie, ma all'atto pratico esse sono soggette ad alcune limitazioni. In primo luogo la C deve essere positiva altrimenti la p risulterebbe imaginaria; così pure la M deve essere positiva giacchè altrimenti la $x + M$ potrebbe annullarsi e la p corrispondente ne risulterebbe infinitamente grande.

Posto ciò per $x = 0$ si ha

$$P = \frac{K(RT)^2}{8\pi\gamma\epsilon^2 g^2} C \frac{4e^{2M\sqrt{C}}}{\left(e^{2M\sqrt{C}} - 1\right)^2}.$$

Al crescere di x la p diminuisce con grande rapidità quando $\sqrt{C}$ è positivo ed aumenta invece pure con grande rapidità se $\sqrt{C}$ è negativo: l'un caso si avrà dunque quando l'elettrodo abbia una grande tensione di soluzione, l'altro quando invece essa sia assai piccola. È appunto la grande rapidità con cui l'esponenziale $e^{\sqrt{C}x}$ aumenta o diminuisce con il crescere di x che permette in ogni caso di soddisfare alla condizione di equilibrio con quantità minime di ioni.

3) Volendo farci un criterio della massa effettiva di metallo che passando allo stato di ione per ogni centimetro quadrato di elettrodo può essere sufficiente a equilibrare la tensione di soluzione dovremo integrare la $\frac{\gamma p}{RT}$ rispetto ad x ; ed il valore ottenuto limitato opportunamente darà la massa μ di ioni-equivalenti entrati in soluzione. La integrazione indefinita di una tale espressione dà:

$$(d) \quad \frac{2KRTC}{8\pi\epsilon^2 g^2} \frac{1}{e^{\frac{2(x+M)\sqrt{C}}{}} - 1} = \mu$$

che va appunto limitata tra $x=0$ ed $x=\infty$. È facile vedere che il valore di μ per $x=\infty$ è nullo; e perciò la massa di equivalenti di elettrodo entrata in soluzione è

$$\mu = \frac{2KRTC}{8\pi\epsilon^2 g^2} \frac{1}{e^{\frac{M\sqrt{C}}{}} - 1}$$

donde

$$\mu^2 = \frac{P}{8\pi\gamma\epsilon^2 g^2 e^{M\sqrt{C}}}.$$

Ora $\sqrt{C}$ è assai grande e se anche $M\sqrt{C}$ è sufficientemente grande il rapporto

$$\frac{\mu^2}{P}$$

potrà essere piccolo a piacere, ossia si potrà sempre scegliere le costanti di integrazione in modo che la massa di ioni entrati in soluzione sia piccola quanto ci piace.

Per ottenere appunto una massa di ioni quale è stata calcolata da Krüger basta porre

$$C = 10^{57} \quad M = 310^{-28};$$

basta infatti ricordare che nel caso dello zinco

$$P = 1,8 \cdot 10^{19} \cdot 10^6 \quad \nu = 2 \quad \mu = \frac{3 \cdot 10^{-9}}{32,7}$$

e

$$\begin{aligned} R &= 8,2 \cdot 10^7 & T &= 2,9 \cdot 10^3 \\ \epsilon &= 9,6 \cdot 10^3 & g &= 3 \cdot 10^{10} \\ K &= 81. \end{aligned}$$

Lo studio fatto dalla distribuzione degli ioni nella regione della soluzione contigua agli elettrodi illustra pure bene a parer mio la interpretazione che dà il Billitzer ¹⁾ del movimento di particelle sospese nei liquidi percorsi dalla corrente. Seguendo una idea di Nernst egli (se ben ho capito il significato della sua nota) imagina che gli ioni generati da un elettrodo che si comporta negativamente rispetto alla soluzione anzichè rimanere ad esso aderenti e costituire come pensava Helmholtz un vero e proprio doppio strato penetrino parzialmente nella soluzione; per tale maniera l'elettrodo e la regione della soluzione immediatamente contigua considerate come un tutto rigidamente connesso si comporterà come un corpo carico negativamente che si sposterà quindi sotto l'azione di un campo elettrico; il che giustifica la frase di Nernst, citata da Billitzer di uno stato di quasi-ionizzazione goduta dalle particelle sospese.

§ 2. — In un lavoro pubblicato nel volume 51° del *Z. für phys. Chemie*, pag. 65, Westhaver considera la polarizzazione

1) *Annalen d. Physik*, 1908, 11°, 937.

anodica di elettrodi di platino, di iridio e di rodio ed arriva (tra le considerazioni teoriche) ad una conclusione che a prima vista sembra diminuire tutta la importanza ed il significato dei punti di decomposizione elettrolitica. Come è noto, quando si applica una forza elettromotrice ε via via crescente a due elettrodi di cui l'uno è assai grande e quindi praticamente impolarizzabile, e l'altro assai piccolo e quindi praticamente polarizzabile in maniera perfetta, la intensità della corrente si mantiene assai piccola fino a che ε è inferiore ad un certo valore ε_0 ; oltre a questo valore essa cresce con straordinaria rapidità. Al valore ε_0 si dà il nome di valore di decomposizione.

Ora il Werthaver ragiona a questa maniera: Il punto di decomposizione è caratterizzato sulla curva rappresentativa del fenomeno (ascissa la differenza di potenziale, ordinata la intensità) da un minimo del raggio di curvatura; variando la unità di misura della intensità o (ciò che è equivalente) variando l'istrumento di misura adottato questo punto nel quale la curva ha massima curvatura si sposta e quindi possiamo far apparire il punto di decomposizione in un valore ε'_0 diverso dal primitivo ε_0 .

Senonchè a parer mio un tale ragionamento è errato nelle sue premesse; giacchè il punto di decomposizione non è caratterizzato da un minimo del raggio di curvatura; come del resto nessun fenomeno fisico può esserne caratterizzato. Difatti il raggio di curvatura è dato da

$$\frac{(1 + y'^2)^{\frac{3}{2}}}{y''}$$

che non è affatto omogenea rispetto alle dimensioni della grandezza che vi compaiono amenochè la y' non abbia dimensioni zero ossia x ed y rappresentino le misure di due grandezze fisiche della stessa natura. In un sistema di misura lasciato del tutto indeterminato essa non ha e non può avere alcun significato fisico; in altre parole essa non può rappresentare alcuna grandezza fisica. Ma il punto di decomposizione è caratterizzato invece dalla rapida variabilità delle y rispetto alle ascisse e non rispetto all'arco della curva rappresentativa;

è caratterizzato insomma da un massimo della $\frac{y}{x}$ (la quale rappresenta una resistenza) ossia da uno zero della espressione

$$y'x - y.$$

Questo punto di massimo coincide con il punto di contatto della tangente tirata dalla origine alla curva rappresentativa del fenomeno. Ora si vede facilmente che comunque si varii la scala secondo cui si misurano le intensità e le forze elettromotrici il punto di decomposizione così definito rimane immutato; come del resto succederebbe per il valore di x che annullasse una qualsiasi funzione

$$f(a\ b\ c\ d\ \dots\ x\ y\ y'\ y''\ \dots)$$

omogenea rispetto alle dimensioni fisiche che vi compaiono.

La conclusione di Werthaver che dalla sola presenza dei cosiddetti punti angolari (Knickpunkten) nelle curve che rappresentano la intensità in funzione della forza elettromotrice non si possa trarre alcuna conclusione sopra i processi che intervengono agli elettrodi mi sembra perciò doversi modificare col seguente enunciato che racchiude una semplicissima proprietà geometrica del tutto ovvia:

Nessun punto singolare e caratteristico di un fenomeno può essere definito da un minimo o massimo della curvatura della curva che lo rappresenta senza che sia fissata precedentemente la scala nella quale esso sia rappresentato graficamente.

E ciò muterebbe completamente il significato delle conclusioni di Wersthaber.

Firenze, R. Istituto di Studi superiori.