In ogni modo i risultati che ho riportato possono essere sufficienti a dimostrare la bontà dell'elettrometro descritto, del quale ho intenzione di servirmi ancora per continuare in altre ricerche.

Dall'Istituto di Fisica della R. Università di Parma
Novembre 1901.

**CAPACITÀ DI POLARIZZAZIONE E DISSIPAZIONE DI ENERGIA DI ALCUNI VOLTAMETRI
SOTTOPOSTI A CORRENTI ALTERNATE.**

di A. FRANCHETTI.

Il presente studio, pubblicato in esteso nella « *Rivista Tecnica* » Anno I, N. 11 contiene le misure suddette, eseguite col metodo dei tre amperometri, per voltametri ad elettrodi di piombo o di ferro con elettrolito soluzione di carbonato di sodio, per voltametri ad elettrodi di nikel collo stesso elettrolito e con soluzioni di solfato di nikel e idrati di K e Na. In quest'ultimo caso furono eseguite esperienze a diverse frequenze costruendo le curve delle quantità variabili, esperienze che qui riferiamo, accennando brevemente agli altri risultati.

I voltametri a lastre di Pb e elettrolito di Na_2CO_3 saturo, a temperatura dai 10° ai 15° , presentano un minimo di capacità per un determinato valore della differenza di potenziale efficace applicata ai poli, che varia secondo la « formazione » del voltmetro tra 0,89 e 1,07 Volts. In tali condizioni la capacità per cm^2 di elettrodo, considerando il voltmetro come costituente due condensatori in cascata, varia da 530 a 290 microfarad; l'anticipo di fase della corrente sulla diff. di pot. ai poli da 48° a 58° ; l'aumento della resistenza $\left[\frac{\text{energia dissipata}}{(\text{intensità di corrente})^2} \right]$ sulla resistenza dell'elettrolito arriva fino a 3 volte il valore di quest'ultima. I voltametri collo stesso elettrolito ed elettrodi ferro, hanno invece una resistenza di poco superiore a quella

dell'elettrolito e, diversamente che i precedenti, questa è pressochè indipendente dall'intensità della corrente. La capacità varia da 980 a 2200 microfarad per cm^2 .

I voltametri con elettrodi di nikel e elettrolito contenente carbonati o idrati alcalini hanno presso a poco lo stesso comportamento: la resistenza è da 2,5 a 11 volte quella dell'elettrolito e diminuisce rapidamente al crescere dell'intensità di corrente. La differenza di potenziale efficace ai poli è pressochè costante variando l'intensità di corrente entro larghi limiti. La capacità va crescendo colla corrente da 260 a 1000 microf. per cm^2 . mentre lo sfasamento da circa 80° decresce a 60° spingendo la intensità di corrente a valori tali da far incominciare lo svolgimento di gas.

Con una soluzione di Na OH al 17 %, la resistenza di una delle celle usate può rappresentarsi colla

$$R = 0,035 + 0,00481 D$$

ove R è la resist. in Ω e D la distanza in mm. degli elettrodi; questo per la corrente di 5 Amp., e prescindendo dai fenomeni speciali che hanno luogo per $D < 3$ mm.

Costruzione delle curve della differenza di potenziale ai poli e intensità della corrente col metodo di Joubert. — Il voltmetro usato è quello delle esperienze precedenti, cioè composto di tre celle in serie con elettrodi di nikel di $\text{cm. } 8 \times 8,8 = 70,4$ cm^2 alla distanza di $\text{cm. } 0,31$: elettrolito soluzione di KOH al 30 %. Sulle figure (Tav. III) abbiamo riportato segnati con piccole croci i punti dedotti sperimentalmente o calcolati da questi; i punti delle curve I e II hanno subito la correzione per passare da $K \tan 2\delta$ a $2K \sin \frac{1}{2}\delta$. Le curve sono fatte passare discoste da questi, soltanto dove l'errore di osservazione appare evidente.

Le curve I rappresentano l'intensità della corrente; le II la differenza di potenziale ai poli delle tre celle; le III la polarizzazione; le IV le quantità di elettricità; le V i valori successivi della capacità.

Le operazioni eseguite sulle curve I II per dedurre le altre sono le seguenti:

1° Integrazione grafica della curva della corrente;

2° Ricerca dei punti O della curva integrale.

Si è ammesso, e l'esattezza dei risultati conferma l'ipotesi, che le celle siano perfettamente simmetriche; allora la curva delle quantità deve avere due semi-periodi di uguale durata; per determinare gli O basta tagliare le curve con una parallela all'asse dei tempi in modo che il segmento compreso tra i due rami della curva IV rappresenti 180° . Queste parallele vengono tutte al disotto dell'asse dei tempi; devono misurarsi a partire da esse, le ordinate della curva delle quantità contate dall'istante in cui la polarizzazione è nulla;

3° Sottrazione della curva R I dalla curva II della differenza di potenziale. Qui introduciamo l'ipotesi di $R = \text{cost}$, e si viene così a conglobare nella legge di variazione della capacità l'effetto delle variazioni di R, se ve ne sono. La legge semplice che troviamo per la variazione della capacità in certi intervalli, ci autorizza a ritenere abbastanza giustificabile, o almeno opportuna, l'ipotesi fatta. Il valore di R scelto è quello che serve a far coincidere gli O della polarizzazione cogli O della quantità; questo fatto è evidente conseguenza della simmetria dei voltametri. Si trova che questo valore è esattamente lo stesso per il ramo ascendente e per il ramo discendente della curva II (il che è una conferma dell'ipotesi $R = \text{cost}$) e leggermente superiore alla media dei valori dedotti, col metodo dei tre amperometri, per uno stesso valore di I, come risulta dal seguente specchio ¹⁾:

1) La curva α non è riportata nella tavola.

Curve	R	R I massimo	Valore di R trovato coi 3 amperometri	I	Frequenze
<i>a</i>	0,1907	1,310	0,19	4,94	40,7
2	0,185	1,290	0,19	4,94	40,7
3	0,280	1,130	0,24	3,065	40,5
4	0,348	1,195	0,25	2,54	—
5	0,327	1,130	0,25	2,54	40
6	0,300	1,062	—	2,54	55,3
7	0,305	1,095	—	2,54	81,3

4° Costruzione della curva delle capacità successive, cioè del valore $\frac{p}{q}$ in ogni istante. Le ordinate di questa sono contate a partire dall'asse delle I II III.

I tempi crescono da sinistra a destra; i punti rilevati distano di 12°. Esaminando le curve giungiamo alle conclusioni seguenti:

L'impedenza aumenta pochissimo colla frequenza; infatti le curve II delle fig. 4, 5, 6, 7, in cui la corrente è la stessa, hanno uguale valor massimo (eccetto la II 6, frequenza 55,3) e la II 6 e la II 7 un valore efficace un po' superiore a quello delle altre due. Osservando, come risulta dallo specchio precedente, che la R diminuisce leggermente al crescere della frequenza, si può dire che la *capacità media durante un periodo è inversamente proporzionale alla frequenza*, o più esattamente, essa decresce con rapidità un po' maggiore che quella data dalla proporzionalità inversa. Questo deriva immediatamente dalla espressione della impedenza

$$Z = \sqrt{R^2 + \left(\frac{1}{2\pi n C}\right)^2}.$$

Legge delle capacità successive. — Da tutte le curve si vede che, in corrispondenza del ramo ascendente della polarizzazione, la *capacità (capacità di carica)* è rappresentata

da una retta fino al valore della polarizzazione 1,333 V per una cella (4 V per le tre celle). Se poi esprimiamo i valori di C in funzione di q (che varia pure in quell'intervallo quasi linearmente) otteniamo le seguenti equazioni lineari :

Curve	Espressione di C	Frequenza	Intensità effettiva della corrente
2	$C = 16.400 - 6.89 \times q$	40.7	4.94
3	$C = 10.000 - 6.19 \times q$	40.7	3.065
4	$C = 9.000 - 6.40 \times q$	40.5	2.54
5	$C = 10.400 - 6.73 \times q$	40.0	2.54
6	$C = 5.300 - 4.42 \times q$	55.3	2.54
7	$C = 3.000 - 3.57 \times q$	81.3	2.54

C è espresso in microfarad, q in microcoulomb. Se si ritiene errato il termine costante della prima equazione, il che è probabile, perchè quello della curva α (non riportata, $n = 40,7$. $I = 4,94$) è 10000, abbiamo per le curve α 2, 3, 4, 5, colla frequenza media 40,5

$$C = 9880 - 6,55 \times q.$$

Se moltiplichiamo per la frequenza n otteniamo:

$$C = \frac{401000 - 267.5 \times q}{n}$$

la quale dà :

$$\text{per } n = 55,3 \quad C = 7240 - 4,84 \times q$$

$$\text{per } n = 82,3 \quad C = 4925 - 3,92 \times q$$

le quali sono assai d'accordo con quelle dedotte sperimentalmente.

Legge della capacità di scarica. — Non si può dedurre dalle poche esperienze fatte; però queste bastano a dimostrare

che l'equazione di C in funzione del tempo (o delle quantità) è lineare vicino alla fine del mezzo periodo; inoltre, mentre la capacità di carica è indipendente dal valore di I , quello di scarica cresce con I .

Confrontiamo la legge da noi ottenuta per la capacità di carica nell'intervallo considerato prima, con quella proposta da Bartoli ¹⁾.

$$p = A (1 - 10^{-aq})$$

ove a è proporzionale alla superficie degli elettrodi: (anche Warburg ²⁾ ne propone una della stessa forma), da essa abbiamo :

$$q = \frac{1}{a} \log_{10} \left(\frac{1}{1 - \frac{p}{A}} \right) = -\frac{1}{a} \log_{10} \left(1 - \frac{p}{A} \right)$$

sviluppando in serie e tenendo conto dei due primi termini

$$q = \frac{2,3}{2 A^2 a} p^2 + \frac{2,3}{a A} p$$

che è l'equazione di una parabola. Dalla formula ottenuta da noi, si ha :

$$c = k - h q \quad q = \frac{c - k}{-h}$$

ma in generale $c = \frac{q}{p}$, quindi :

$$q = \frac{k - \frac{q}{p}}{h}$$

$$q = -h p q + k p$$

che è l'equazione di una iperbole.

1) Nuovo Cimento, serie 3., vol. 7, 1880.

2) Wied. Ann., 51. n. 302.

Per le capacità istantanee $\frac{dq}{dp}$ abbiamo le seguenti espressioni :

dalla legge Bartoli $\frac{dq}{dp} = \frac{2,3}{aA} \left(1 - \frac{p}{A}\right)$

dalla legge ottenuta $\frac{dq}{dp} = \frac{k}{(ph-1)^2}$.

Depolarizzazione spontanea. — Si osserva che il massimo della polarizzazione precede lo 0 della corrente dei seguenti angoli (δ) :

Curve	δ	Intensità efficace	Frequenza
<i>a</i>	33.6	4.94	40.7
2	33.6	4.94	
3	21.6	3.065	
4	20.4	2.54	40.5
5			40
6			55.3
7	18.0		81.3

Wien ¹⁾ ha attribuito l'aumento di resistenza del voltmetro, su quella dell'elettrolito, alla depolarizzazione spontanea, la quale diminuisce lo sfasamento fra la polarizzazione e la corrente. Sembra più giusto, da quanto precede, attribuire la maggior dissipazione di energia (su quella del calore Joule nell'elettrolito) in parte a un aumento di resistenza, in parte a questa perdita di polarizzazione.

Torino. Laboratorio di Elettrochimica del R. Museo Industriale.

1) Wied. Ann. vol. 58, p. 37, 1896.

Parte Figure 6 e 7.

1 cm =
Curve I 100 microfarad, precedenti
Curve IV 100 microfarad
Curve V 2000 microfarad

Fig. 6.

$n = 55.3$
 $J = 2.54$

Fig. 7
 $n = 81.3$
 $J = 2.54$

Fig. 5
 $n = 40$
 $J = 2.54$

Parte figure 1, 2, 3, 4, 5 1 cm - Curve I 1 Amp.
II = III = 1 Volt.
III 100 microfarad
V 100 microfarad

Fig. 3
 $n = 40.7$
 $J = 3.063$

Fig. 2
 $n = 40.7$
 $J = 4.94$

Fig. 1
 $n = 40.7$
 $J = 2.25$