ANCORA SU UN PROBLEMA E SU ALCUNE ESPERIENZE DI DIFFUSIONE.

U. GRASSI.

La replica di O. Scarpa ¹⁾ alle mie osservazioni « Su un problema e su alcune esperienze di diffusione » ²⁾ mi spinge più per la sostanza che per la forma a replicare a mia volta. Riprendiamo la questione *ab initio*; lo Scarpa imposta il problema così:

Gli integrali

$$(1) \quad I_1 = \frac{2c_1}{\sqrt{\pi}} \int_{\eta_1}^{\infty} e^{-\eta^2} d\eta$$

$$(2) \quad I_2 = \frac{2c_2}{\sqrt{\pi}} \int_{\eta_2}^{\infty} e^{-\eta^2} d\eta$$

esprimono le concentrazioni della I e della II sostanza nel tubo di diffusione del Vanzetti; c_1 e c_2 sono le concentrazioni alle estremità e

$$\eta_1 = \frac{x}{2\sqrt{k_1 t}} \quad \eta_2 = \frac{l-x}{2\sqrt{k_2 t}}$$

nelle quali l è la lunghezza del tubo, x la distanza dalla estremità donde si diffonde la sostanza I, k_1 k_2 i due coefficienti di diffusione e t il tempo.

Se γ è la solubilità del composto MS insolubile che si forma con le due sostanze I e II, la condizione necessaria perchè esso precipiti è (sempre secondo lo Scarpa) che le con-

¹⁾ *Nuovo Cimento*. 1911, 1° sem., pag. 431.

²⁾ *Nuovo Cimento*. 1911, 1° sem., pag. 120.

centrazioni I_1 ed I_2 siano entrambi eguali a γ . In formule quindi

$$(3') \quad I_1 = \gamma \quad I_2 = \gamma .$$

Io avevo obiettato ¹⁾ che in tale maniera l'equilibrio tra due fasi sarebbe stato espresso dal sistema (3') mediante due equazioni anzichè una soltanto; la mia interpretazione sembrava giustificata dalla lettura della prima Nota dello Scarpa nella quale si parlava sempre di *solubilità γ del composto M S*. La parola solubilità ha un significato chiarissimo, nè si riferisce in alcuna maniera a casi di metastabilità; e tale mi sembra (ad una seconda lettura della Nota dello Scarpa) essere la opinione dell'autore quando dice che $\frac{c_1 - \gamma}{c_1}$ e $\frac{c_2 - \gamma}{c_2}$ sono *dati dal problema*.

Convengo peraltro che nella nota successiva ²⁾ la γ assume un significato diverso e precisamente quello di una grandezza non *data dal problema* ma dalla *esperienza*.

Ammessa anche questa seconda interpretazione riuscirà facile allo Scarpa persuadersi che il sistema (3') viene allora ad assumere il significato di

$$I_1 = I_2 .$$

Ora io davvero non saprei per quale legge di chimica fisica si possa sentirsi autorizzati a scrivere che condizione necessaria per la precipitazione di un composto insolubile sia che le concentrazioni dei due reagenti debbano essere uguali tra loro.

2). Il fenomeno di diffusione studiato da Scarpa non è poi *affatto* rappresentato dall'integrale (1) che vale per il caso di un tubo che si prolunghi illimitatamente al di là di una sezione dove la concentrazione mantiene il valore costante c_1 .

La diffusione in un tubo limitato da due sezioni in una delle quali la concentrazione è c_1 e nell'altra 0 (questo è il

¹⁾ *Nuovo Cimento*. 1911, 1° sem., pag. 122.

²⁾ *Nuovo Cimento*. 1901, 1° sem., pag. 320.

caso di Scarpa e Vanzetti giacchè le estremità del tubo sono immerse in recipienti di grandi dimensioni) è data da uno sviluppo in serie molto diverso che lo Scarpa può trovare ad es. in Riemann-Weber « *Partielle differential Gleichungen* » Bd II^e, pag. 113-114, o in qualunque trattato sulla distribuzione della temperatura.

Del resto anche la semplice osservazione che in I_1 non entra in alcuna maniera la lunghezza l del tubo la quale nelle esperienze è comparabile per grandezza alla distanza x del punto ove avviene il precipitato, mostra che la espressione di I_1 non è adatta a rappresentare il fenomeno di diffusione preso a considerare.

Nè questa obiezione è una pura sofisticheria matematica, perchè lo Scarpa potrà calcolando vedere a quali diversità dei valori della concentrazione portano l'integrale da lui adottato, e lo sviluppo in serie del quale parlo.

Ho voluto notare questo per poter dichiarare pur mantenendo ferma la mia asserzione che il problema da lui propostosi si trova già schematicamente impostato nel lavoro di Morse e di Pierce (e che quindi sarebbe stato opportuno che egli almeno vi accennasse), che *la trattazione dello Scarpa deve ritenersi errata oltre che nelle premesse anche nello sviluppo matematico*.

Potrei anche aggiungere che lo sviluppo in serie per tempi lunghi presenta per la concentrazione l'andamento lineare presupposto in prima approssimazione dal Vanzetti.

3). Quanto poi alla circostanza che la precipitazione del composto MS avviene a concentrazioni superiori a quelle che corrispondono alla sua solubilità in presenza del precipitato, la quale forma oggetto di due nuove note ¹⁾ di Scarpa ricorderò come Morse e Pierce in base alla legge del prodotto di solubilità traevano già la conclusione ²⁾ che nel caso loro la concentrazione di precipitazione del cromato di argento è 145 volte superiore alla sua solubilità.

¹⁾ *Nuovo Cimento*. 1911, 1° sem., pag. 320, 330.

²⁾ *Zeit. für Phys. Chem. Bd. XLV*, pag. 605.

Questo mostra la poca importanza della osservazione che lo Scarpa fa nella sua replica ossia che l'ordine di grandezza del prodotto di solubilità sarebbe all'inizio della precipitazione notevolmente superiore a quello che si calcola dalla solubilità del composto.

D'altro canto il meraviglioso accordo che lo Scarpa si compiace di riscontrare fra la propria teoria ed i risultati sperimentali del Vanzetti si può ritenere fortuito, poichè i numeri ottenuti con le sue formule variano assai rapidamente col valore che si attribuisce al coefficiente di diffusione k_1 , mentre bisognerebbe attribuirgli un valore insolito se si volesse accettare la sua asserzione che risulti $\gamma = 10^{-2}$ nel caso che essendo $c_1 = 3,3$ il precipitato si formi dopo 20 ore alla distanza $x = 66$ mm.

Infatti se si ricorre alle tabelle relative all'integrale di Stefan che si trovano nell'*Handbuch der Phys. Maassbestimmungen* di Weinstein si ottiene coi valori $c_1 = 3,3$ e $\gamma = 10^{-2}$ un limite $\eta_1 = 2,10$ dell'integrale I_1 : ossia ¹⁾ per la prima delle (3')

$$\eta_1 = 2,10 = \frac{6,6}{2 \sqrt{k_1 \frac{20}{24}}}$$

d'onde

$$k_1 = 2,96$$

valore questo ben lontano dal teorico (2,45) e lontanissimo dal risultato sperimentale (3,89) del Thovert che lo stesso Scarpa riferisce.

4). Quanto poi alla nota ²⁾ nella quale, *dopo eliminati i disturbi dipendenti da fenomeni da metastabilità* lo Scarpa ottiene dei risultati sperimentali che si accordano (a norma della tabella di pag. 333) con la teoria che egli sostiene, os-

¹⁾ Non si deve dimenticare che per i coefficienti di diffusione si misurano le lunghezze in centimetri ed i tempi in giorni (*Nernst. Theoret. Chem.* 1900, pag. 361).

²⁾ *Nuovo Cimento*. 1911, 1° em., pag. 330.

serverò che se per questa coincidenza di valori la teoria del prodotto di solubilità venisse infirmata di fronte a quella dello Scarpa, la Nota stessa assumerebbe un significato eccezionale inquantochè (essendo eliminati i fenomeni di metastabilità) indurrebbe a rinunciare al principio del prodotto di solubilità, e quindi obbligherebbe in fondo a rinunciare alla legge sulla azione di massa.