
**SUL COMPORTAMENTO DELLA POLARIZZAZIONE NEGLI ELETTROLITI A PARTIRE
DALLA PRESSIONE ORDINARIA FINO A PRESSIONI DI CIRCA MILLE ATMOSFERE.**

Ricerche sperimentali del Dott. R. FEDERICO ¹⁾,

Parte seconda.

Nella parte prima di queste ricerche ¹⁾ ho già esposti i risultati che ottenni adoperando come elettrolito una soluzione di acido solforico all' 8 %.

In questa seconda parte riferisco i risultati ottenuti con una soluzione di acido nitrico al 10 % e una soluzione di acido cloridrico parimenti al 10 %.

La disposizione degli apparecchi e il metodo usato è sempre quello che tenni nelle esperienze con acido solforico. Le pressioni si facevano variare di circa 50 in 50 atm. fino a 600 atm.; e poi di circa 100 in 100 atm. da 600 a 1000 atm. Anche qui per ogni valore ho eseguite diverse determinazioni, non meno di tre quando i risultati erano concordanti, e qualche volta anche di più, se riscontravo in essi qualche leggera differenza. I numeri riportati nelle tabelle seguenti sono ottenuti facendo, a ciascuna pressione, la media delle diverse determinazioni.

Come per i risultati sull' acido solforico (essendo lo stesso il metodo di ricerca) anche qui sono alquanto incerti i numeri corrispondenti ai primi istanti della polarizzazione. È parimenti incerta — di qualche unità — la terza cifra decimale dei valori della f. e. m. di polarizzazione.

La temperatura a cui sono state eseguite le esperienze era di 25° C.

I tempi nelle tabelle che seguono sono espressi in secondi, e le forze elettromotrici in Volta.

1) Lavoro eseguito nell' Istituto di Fisica della R. Università di Pisa, diretto dal Prof. A. Battelli.

2) Nuovo Cimento, S. 4, V. 8, pag. 145, 1898.

Soluzione di acido nitrico al 10 %.

1. Pressione ordinaria		2. 49 atm.		3. 103 atm.	
Tempi	f. e. m.	Tempi	f. e. m.	Tempi	f. e. m.
0,00	0,000	0,00	0,000	0,00	0,000
0,15	0,751	0,15	0,750	0,15	0,750
0,20	1,004	0,20	1,008	0,20	1,007
0,30	1,359	0,30	1,368	0,30	1,372
0,40	1,508	0,40	1,521	0,40	1,522
0,50	1,583	0,50	1,587	0,50	1,587
0,60	1,637	0,60	1,640	0,60	1,641
0,70	1,669	0,70	1,668	0,70	1,669
0,80	1,694	0,80	1,696	0,80	1,697
0,90	1,710	0,90	1,712	0,90	1,712
1,00	1,723	1,00	1,725	1,00	1,726
1,33	1,737	1,33	1,741	1,33	1,744
1,66	1,745	1,66	1,747	1,66	1,748
2,00	1,750	2,00	1,751	2,00	1,753
3,00	1,752	3,00	1,753	3,00	1,754
5,00	1,752	5,00	1,754	5,00	1,755

4. 149 atm.		5. 200 atm.		6. 245 atm.	
Tempi	f. e. m.	Tempi	f. e. m.	Tempi	f. e. m.
0,00	0,000	0,00	0,000	0,00	0,000
0,15	0,751	0,15	0,750	0,15	0,752
0,20	1,009	0,20	1,011	0,20	1,014
0,30	1,379	0,30	1,381	0,30	1,384
0,40	1,529	0,40	1,533	0,40	1,537
0,50	1,589	0,50	1,591	0,50	1,594
0,60	1,641	0,60	1,643	0,60	1,644
0,70	1,669	0,70	1,670	0,70	1,670
0,80	1,700	0,80	1,704	0,80	1,706
0,90	1,713	0,90	1,715	0,90	1,716
1,00	1,728	1,00	1,730	1,00	1,731
1,33	1,746	1,33	1,750	1,33	1,752
1,66	1,751	1,66	1,753	1,66	1,756
2,00	1,755	2,00	1,756	2,00	1,758
3,00	1,756	3,00	1,758	3,00	1,760
5,00	1,758	5,00	1,759	5,00	1,761

7. 303 atm.		8. 351 atm.		9. 406 atm.	
Tempi	f. e. m.	Tempi	f. e. m.	Tempi	f. e. m.
0,00	0,000	0,00	0,000	0,00	0,000
0,15	0,750	0,15	0,750	0,15	0,751
0,20	1,021	0,20	1,037	0,20	1,049
0,30	1,391	0,30	1,399	0,30	1,407
0,40	1,537	0,40	1,539	0,40	1,538
0,50	1,596	0,50	1,598	0,50	1,601
0,60	1,645	0,60	1,648	0,60	1,651
0,70	1,671	0,70	1,671	0,70	1,673
0,80	1,707	0,80	1,708	0,80	1,708
0,90	1,716	0,90	1,717	0,90	1,719
1,00	1,732	1,00	1,732	1,00	1,734
1,33	1,752	1,33	1,753	1,33	1,653
1,66	1,757	1,66	1,759	1,66	1,760
2,00	1,761	2,00	1,763	2,00	1,766
3,00	1,762	3,00	1,765	3,00	1,769
5,00	1,762	5,00	1,766	5,00	1,769

10. 452 atm.		11. 500 atm.		12. 554 atm.	
Tempi	f. e. m.	Tempi	f. e. m.	Tempi	f. e. m.
0,00	0,000	0,00	0,000	0,00	0,000
0,15	0,750	0,15	0,752	0,15	0,751
0,20	1,061	0,20	1,076	0,20	1,078
0,30	1,410	0,30	1,419	0,30	1,421
0,40	1,539	0,40	1,541	0,40	1,541
0,50	1,604	0,50	1,609	0,50	1,610
0,60	1,656	0,60	1,659	0,60	1,660
0,70	1,675	0,70	1,676	0,70	1,676
0,80	1,709	0,80	1,710	0,80	1,710
0,90	1,720	0,90	1,721	0,90	1,722
1,00	1,736	1,00	1,738	1,00	1,739
1,33	1,754	1,25	1,751	1,25	1,752
1,66	1,763	1,50	1,759	1,50	1,761
2,00	1,769	1,75	1,768	1,75	1,770
3,00	1,771	2,00	1,771	2,00	1,773
5,00	1,772	3,00	1,773	3,00	1,774
		4,00	1,774	4,00	1,775
		6,00	1,775	6,00	1,776

13.
598 atm.

Tempi	f. e. m.
0,00	0,000
0,15	0,751
0,20	1,079
0,30	1,425
0,40	1,543
0,50	1,610
0,60	1,661
0,70	1,677
0,80	1,711
0,90	1,723
1,00	1,739
1,25	1,753
1,50	1,763
1,75	1,775
2,00	1,776
3,00	1,777
4,00	1,777
6,00	1,778

14.
705 atm.

Tempi	f. e. m.
0,00	0,000
0,15	0,751
0,20	1,089
0,30	1,429
0,40	1,544
0,50	1,612
0,60	1,662
0,70	1,677
0,80	1,712
0,90	1,725
1,00	1,740
1,25	1,755
1,50	1,768
1,75	1,779
2,00	1,780
3,00	1,781
4,00	1,782
6,00	1,782

15.
825 atm.

Tempi	f. e. m.
0,00	0,000
0,15	0,752
0,20	1,096
0,30	1,430
0,40	1,545
0,50	1,612
0,60	1,664
0,70	1,678
0,80	1,712
0,90	1,728
1,00	1,740
1,25	1,759
1,50	1,771
1,75	1,780
2,00	1,782
3,00	1,783
4,00	1,784
6,00	1,786

16.
970 atm.

Tempi	f. e. m.
0,00	0,000
0,15	0,753
0,20	1,106
0,30	1,431
0,40	1,546
0,50	1,614
0,60	1,665
0,70	1,678
0,80	1,714
0,90	1,730
1,00	1,741
1,25	1,763
1,50	1,779
1,75	1,782
2,00	1,784
3,00	1,786
4,00	1,786
6,00	1,787

Nella tabella *a)* riporto i valori del massimo della f. e. m. di polarizzazione alle varie pressioni.

TABELLA *a)*

Pressione in atm.	f. e. m. in Volta	Pressione in atm.	f. e. m. in Volta
1	1,752	406	1,769
49	1,754	452	1,772
103	1,755	500	1,775
149	1,758	554	1,776
200	1,759	598	1,778
245	1,761	705	1,782
303	1,762	825	1,786
351	1,766	970	1,787

L'esame di questa tabella e delle precedenti ci mostra come per la soluzione studiata di acido nitrico la f. e. m. di polarizzazione cresca con la pressione, risultato che s'era ottenuto pure per l'acido solforico. Solamente, per la soluzione di acido nitrico l'aumento è meno accentuato che per quella di acido solforico. Infatti mentre per la soluzione di acido solforico all'8% la f. e. m. massima di polarizzazione aumenta di 0,113 Volta per un aumento di pressione di circa 900 atmosfere, per la soluzione di acido nitrico al 10% tale aumento è solo di 0,035 Volta. Si riscontra anche qui il fatto che la variazione prodotta dalla pressione sulla f. e. m. massima di polarizzazione, va diminuendo man mano che si innalza la pressione stessa.

Tale variazione però non è così notevole come per l'acido solforico.

Soluzione di acido cloridrico al 10%.

1. Pressione ordinaria		2. 50 atm.		3. 101 atm.	
Tempi	t. e. m.	Tempi	t. e. m.	Tempi	t. e. m.
0,00	0,000	0,00	0,000	0,00	0,000
0,15	0,704	0,15	0,704	0,15	0,704
0,20	0,974	0,20	0,978	0,20	0,981
0,30	1,091	0,30	1,093	0,30	1,094
0,40	1,162	0,40	1,162	0,40	1,165
0,50	1,207	0,50	1,210	0,50	1,213
0,60	1,236	0,60	1,238	0,60	1,241
0,70	1,259	0,70	1,260	0,70	1,263
0,80	1,278	0,80	1,278	0,80	1,279
0,90	1,285	0,90	1,286	0,90	1,287
1,00	1,290	1,00	1,291	1,00	1,295
1,25	1,301	1,25	1,303	1,25	1,305
1,50	1,305	1,50	1,306	1,50	1,309
1,75	1,310	1,75	1,310	1,75	1,312
2,00	1,312	2,00	1,314	2,00	1,314
3,00	1,313	3,00	1,314	3,00	1,315
4,00	1,313	4,00	1,315	4,00	1,316

4. 152 atm.		5. 204 atm.		6. 250 atm.	
Tempi	t. e. m.	Tempi	t. e. m.	Tempi	t. e. m.
0,00	0,000	0,00	0,000	0,00	0,000
0,15	0,705	0,15	0,705	0,15	0,706
0,20	0,987	0,20	0,992	0,20	0,996
0,30	1,098	0,30	1,099	0,30	1,101
0,40	1,167	0,40	1,169	0,40	1,172
0,50	1,214	0,50	1,217	0,50	1,219
0,60	1,246	0,60	1,249	0,60	1,250
0,70	1,268	0,70	1,268	0,70	1,269
0,80	1,279	0,80	1,281	0,80	1,281
0,90	1,287	0,90	1,290	0,90	1,293
1,00	1,298	1,00	1,300	1,00	1,301
1,25	1,307	1,25	1,310	1,25	1,312
1,50	1,311	1,50	1,312	1,50	1,314
1,75	1,315	1,75	1,316	1,75	1,316
2,00	1,316	2,00	1,316	2,00	1,317
3,00	1,317	3,00	1,317	3,00	1,318
4,00	1,318	4,00	1,318	4,00	1,319

7. 307 atm.		8. 354 atm.		9. 405 atm.	
Tempi	f. e. m.	Tempi	f. e. m.	Tempi	f. e. m.
0,00	0,000	0,00	0,000	0,00	0,000
0,15	0,704	0,15	0,706	0,15	0,707
0,20	0,996	0,20	0,998	0,20	1,001
0,30	1,103	0,30	1,107	0,30	1,111
0,40	1,174	0,40	1,176	0,40	1,177
0,50	1,221	0,50	1,222	0,50	1,226
0,60	1,251	0,60	1,252	0,60	1,253
0,70	1,270	0,70	1,273	0,70	1,276
0,80	1,282	0,80	1,285	0,80	1,286
0,90	1,295	0,90	1,298	0,90	1,301
1,00	1,303	1,00	1,305	1,00	1,309
1,25	1,315	1,25	1,318	1,25	1,319
1,50	1,316	1,50	1,319	1,50	1,321
1,75	1,318	1,75	1,320	1,75	1,323
2,00	1,321	2,00	1,323	2,00	1,326
3,00	1,323	3,00	1,324	3,00	1,328
4,00	1,324	4,00	1,326	4,00	1,330

10. 449 atm.		11. 507 atm.		12. 545 atm.	
Tempi	f. e. m.	Tempi	f. e. m.	Tempi	f. e. m.
0,00	0,000	0,00	0,000	0,00	0,000
0,15	0,707	0,15	0,708	0,15	0,708
0,20	1,004	0,20	1,007	0,20	1,009
0,30	1,114	0,30	1,115	0,30	1,116
0,40	1,178	0,40	1,179	0,40	1,180
0,50	1,227	0,50	1,228	0,50	1,229
0,60	1,255	0,60	1,256	0,60	1,258
0,70	1,277	0,70	1,277	0,70	1,278
0,80	1,288	0,80	1,289	0,80	1,291
0,90	1,302	0,90	1,304	0,90	1,307
1,00	1,310	1,00	1,312	1,00	1,313
1,25	1,320	1,25	1,321	1,25	1,325
1,50	1,323	1,50	1,328	1,50	1,330
1,75	1,327	1,75	1,331	1,75	1,331
2,00	1,330	2,00	1,333	2,00	1,334
3,00	1,331	3,00	1,334	3,00	1,336
4,00	1,332	4,00	1,335	4,00	1,337
		5,00	1,335	5,00	1,338

13. 602 atm.		14. 720 atm.		15. 855 atm.	
Tempi	f. e. m.	Tempi	f. e. m.	Tempi	f. e. m.
0,00	0,000	0,00	0,000	0,00	0,000
0,15	0,709	0,15	0,708	0,15	0,709
0,20	1,012	0,20	1,019	0,20	1,026
0,30	1,118	0,30	1,121	0,30	1,122
0,40	1,180	0,40	1,182	0,40	1,184
0,50	1,229	0,50	1,230	0,50	1,230
0,60	1,260	0,60	1,262	0,60	1,268
0,70	1,280	0,70	1,281	0,70	1,284
0,80	1,293	0,80	1,297	0,80	1,300
0,90	1,308	0,90	1,310	0,90	1,313
1,00	1,315	1,00	1,319	1,00	1,325
1,25	1,329	1,25	1,332	1,25	1,335
1,50	1,331	1,50	1,336	1,50	1,339
1,75	1,333	1,75	1,337	1,75	1,341
2,00	1,335	2,00	1,340	2,00	1,343
3,00	1,337	3,00	1,342	3,00	1,346
4,00	1,338	4,00	1,344	4,00	1,347
5,00	1,339	5,00	1,345	5,00	1,348

16.

995 atm.

Tempi	f. e. m.	Tempi	f. e. m.
0,00	0,000	0,90	1,316
0,15	0,710	1,00	1,328
0,20	1,031	1,25	1,339
0,30	1,124	1,50	1,341
0,40	1,185	1,75	1,345
0,50	1,231	2,00	1,348
0,60	1,274	3,00	1,349
0,70	1,287	4,00	1,350
0,80	1,304	5,00	1,351

Anche per l'acido cloridrico, riporto nella tabella b) i valori del massimo della f. e. m. di polarizzazione alle varie pressioni.

TABELLA b)

Pressione in atm.	f. e. m. in Volta	Pressione in atm.	f. e. m. in Volta
1	1,313	405	1,330
50	1,315	449	1,332
101	1,316	507	1,335
152	1,318	545	1,338
204	1,318	602	1,339
250	1,319	720	1,345
307	1,324	855	1,348
354	1,326	995	1,351

Anche per la soluzione d'acido cloridrico possiamo arrivare alle stesse conclusioni che per gli altri due elettroliti studiati precedentemente. La f. e. m. di polarizzazione aumenta con la pressione; e la f. e. m. massima aumenta di 0,038 Volta per un aumento di pressione di 995 atm.

La tab. b) ci mostra però che la variazione della f. e. m. massima di polarizzazione è per la soluzione di acido cloridrico quasi costante; a differenza di quello che succede per l'acido solforico, e, in proporzioni minori, anche per l'acido nitrico in cui l'aumento è dapprima più rapido e poi diventa più lento con l'elevarsi della pressione. Le curve rappresentative del fenomeno mostrano meglio, come dirò fra poco, tale andamento.

Risultati generali.

I numeri delle tabelle precedenti confermano i risultati che avevo ottenuto con la soluzione di acido solforico. È utile quindi raggruppare adesso tutti i dati fornitimi dallo studio fatto sulle tre soluzioni.

La f. e. m. di polarizzazione cresce rapidamente appena chiuso il circuito della pila polarizzante. Tale aumento è più rapido quando l'elettrolito è una soluzione di acido cloridrico o di acido nitrico, che quando è una soluzione di acido solforico. Ciò appare più evidente se si confrontano le curve della tav. I (nella Parte I^a) con quelle della tav. XI. In quest'ultima tavola le curve della fig. I sono ottenute coi numeri

delle tabelle 1, 6, 11, 16 dell'acido nitrico: quelle della fig. 3 coi numeri delle tabelle 1, 6, 11, 16 dell'acido cloridrico.

In esse sono state prese come ascisse i tempi contati dal momento della chiusura del circuito polarizzante, e come ordinate i valori corrispondenti della f. e. m. di polarizzazione. Ciascuna curva si riferisce ad una determinata pressione.

Nei primi istanti, dopo la chiusura del circuito polarizzante, l'aumento della f. e. m. di polarizzazione è rapidissimo. Le curve presentano da principio un tratto quasi rettilineo, che si accosta molto alla verticale; questo fatto conferma il risultato enunciato per l'acido solforico, cioè che nei primi istanti la f. e. m. di polarizzazione cresce proporzionalmente ai tempi.

Dopo un secondo circa la variazione diviene lenta; dopo due secondi essa è lentissima e un'altra volta le curve diventano quasi rette.

Il valore massimo della f. e. m. di polarizzazione viene raggiunto, alla pressione ordinaria, dopo circa 4 secondi nella soluzione di acido cloridrico, dopo circa 5 secondi in quella di acido nitrico, e dopo circa 8 secondi in quella di acido solforico. Con l'aumentare della pressione aumenta anche leggermente il tempo in cui viene raggiunto il valore massimo di essa f. e. m.

La variazione del massimo della f. e. m. di polarizzazione con la pressione, è rappresentata dalla curva della fig. 2 per la soluzione di acido nitrico, e dalla curva della fig. 4 per la soluzione di acido cloridrico. Queste curve confermano che il detto massimo va aumentando col crescere della pressione; e mostrano inoltre quanto ho fatto notare al termine di ogni serie di risultati rispetto al modo con cui avviene questo aumento alle varie pressioni. La curva della fig. 4 è quasi una retta.

Se si pongono dunque a confronto in ogni parte i risultati spettanti alle soluzioni di acido nitrico e di acido cloridrico, si vede che essi concordano in generale con quelli ottenuti per la soluzione di acido solforico. Cosicchè io tenterò di rappresentare con una formola empirica il comportamento comune a queste tre soluzioni (che sarà pure comune probabilmente alle altre soluzioni); e ciò formerà l'oggetto di una prossima Nota.

Conclusioni.

Le conclusioni che possiamo trarre da questa nuova serie di esperienze, sono in generale, le stesse di quelle enunciate nella prima parte delle presenti ricerche.

Credo utile quindi ripeterle qui, completandole.

1.° A pressione costante la f. e. m. di polarizzazione aumenta rapidamente nei primi istanti (per circa un secondo), e poi lentamente raggiunge un valore massimo.

2.° Oltre a ciò, nei primi istanti l'aumento della f. e. m. di polarizzazione può ritenersi proporzionale ai tempi decorso dalla chiusura del circuito polarizzante. Dopo circa un minuto secondo, la curva rappresentativa del fenomeno ha l'aspetto di un ramo di iperbole equilatera.

3.° Dalle tre soluzioni studiate sembra derivarne che, quando il valore massimo della f. e. m. di polarizzazione è più piccolo, la f. e. m. medesima sale da principio più rapidamente e più presto raggiunge il detto valore massimo.

4.° La f. e. m. massima di polarizzazione cresce con la pressione. La variazione per la soluzione di acido solforico è più rapida alle pressioni più basse che alle più elevate; per la soluzione di acido nitrico questo fatto si riscontra ancora, ma in modo meno spiccato; per la soluzione di acido cloridrico invece la variazione è quasi costante.