
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI
RENDICONTI

GIOVANNI BRESCIA, ANTONIO CARRELLI, ERCOLE
GROSSETTI

Conducibilità elettrolitica ad altissima frequenza

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 48 (1970), n.6, p. 607–614.*

Accademia Nazionale dei Lincei

<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1970_8_48_6_607_0>

L'utilizzo e la stampa di questo documento digitale è consentito liberamente per motivi di ricerca e studio. Non è consentito l'utilizzo dello stesso per motivi commerciali. Tutte le copie di questo documento devono riportare questo avvertimento.

*Articolo digitalizzato nel quadro del programma
bdim (Biblioteca Digitale Italiana di Matematica)*

SIMAI & UMI

<http://www.bdim.eu/>

SEZIONE II

(Fisica, chimica, geologia, paleontologia e mineralogia)

Fisica. — *Conducibilità elettrolitica ad altissima frequenza.* Nota di GIOVANNI BRESCIA, ANTONIO CARRELLI, ERCOLE GROSSETTI, presentata (*) dal Socio A. CARRELLI.

SUMMARY. — In this work we have studied the electrolytic conductivity dispersion of NaCl, KCl, Mg SO₄, Ca(NO₃)₂ aqueous solutions, i.e. mono- and bivalent ions, joined differently at various dilutions from D = 1 to D = 100 at 5 · 10⁹ Hz frequency.

The results obtained at such very high frequency do not agree with those foreseen by Debye-Falkenhagen Theory.

Lo scopo di queste ricerche è quello di studiare la dispersione della conducibilità, e cioè l'aumento di essa per alte frequenze, e precisamente molto più alte di quelle finora impiegate.

La teoria di questo processo, sviluppata da Debye e Falkenhagen, quale diretta conseguenza della concezione del Debye, in base alla quale in una soluzione elettrolitica il sale disciolto è completamente dissociato, e circondato da una nube ionica, porta a prevedere un aumento della conducibilità elettrolitica per grandi frequenze (fenomeno della dispersione della conducibilità). Misure effettuate fino a frequenze dell'ordine di 10⁷ Hz ⁽¹⁾ in circuiti oscillanti, e ricavando la conducibilità dalla determinazione dell'intensità della corrente alla risonanza, hanno confermato le previsioni della teoria. Altre particolarità, che si riscontrano nel comportamento delle soluzioni, possono attribuirsi alla presenza della nube ionica prevista da Debye ⁽²⁾.

In questo lavoro vengono esposti alcuni risultati in un campo molto più alto di frequenza, e precisamente le misure sono state compiute a 5 · 10⁹ Hz.

Come sistema di misura è stata impiegata una guida d'onda alimentata da Klystron. Si procedeva alla determinazione della costante dielettrica complessa di un liquido contenuto in un cilindretto posto nella guida e con l'asse normale al lato più piccolo della guida d'onda. Il modo che si utilizzava (TE₁₀₂) creava un campo elettrico alternato E lungo l'asse del cilindretto, che conteneva la soluzione. La guida terminava con un corto circuito mobile. Mediante la misura delle intensità di corrente (*i*) e (I) rivelate da una sonda fissa e disposta a $(2K+1)\frac{\lambda}{4}$ dal campione ⁽³⁾, si poteva giungere alla deter-

(*) Nella seduta del 13 giugno 1970.

(1) H. ZAHN, « ZS f. Phys. », 51, 350 (1928); H. RIECHOFF und H. ZAHN, « ZS f. Phys. », 53, 619 (1929).

(2) Von HANS FALKENHAGEN, « Elektrolyte ». Verlag Von S. Hirzel in Leipzig 1932.

(3) MARCUVITZ, *Wave guide handbook*, M. I. Series 10 Mac Graw-Hill.

minazione della costante dielettrica ϵ della soluzione, che risultava complessa $\epsilon = \epsilon' - j\epsilon''$; il valore ϵ'' della parte immaginaria era connessa con la conduttività σ della soluzione dalla relazione $\epsilon'' = 60\lambda_0\sigma$, [λ_0 lunghezza d'onda delle onde della guida nel vuoto].

Sono state adoperate soluzioni acquose di NaCl, KCl, Mg SO₄, e Ca(NO₃)₂ cioè ioni mono e bivalenti diversamente accoppiati (1; 1), (1; 2), (2; 2), con varie diluizioni da $D = 1$ a $D = 100$. I risultati sperimentali, che danno ϵ' e ϵ'' , sono riportati nelle figure 1 e 2.

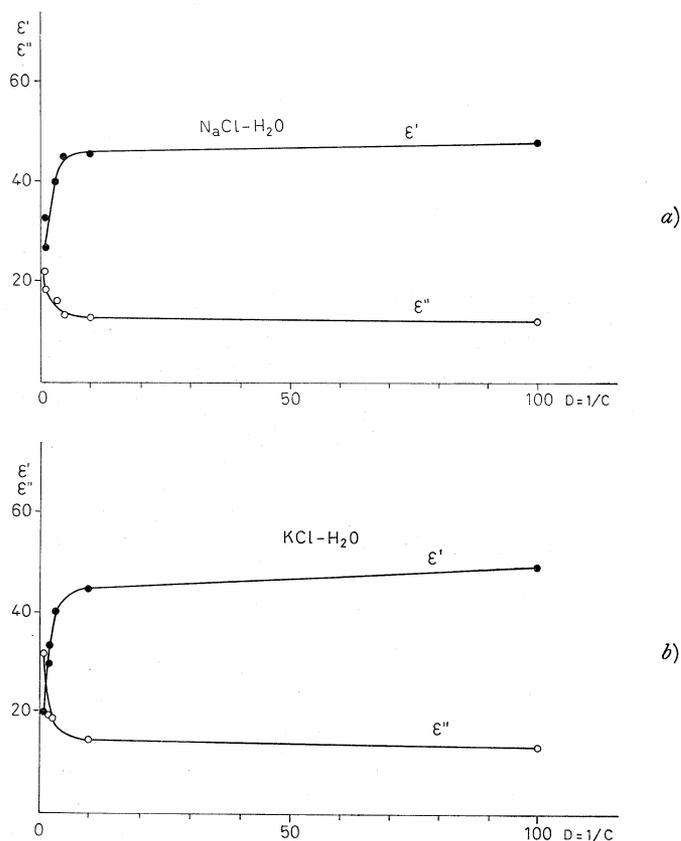


Fig. 1.

Il valore di ϵ' ($\epsilon' = 54$) ottenuto per l'acqua distillata adoperata per preparare le soluzioni è un po' più piccolo di quello che si ottiene con altri metodi; il valore di ϵ'' , che è stato misurato per tale frequenza ($\epsilon'' = 11$) è in accordo con il valore ottenuto da altri sperimentatori (4).

I valori di ϵ' in funzione della concentrazione c per le soluzioni da noi adoperate sono riportati in figura 3; com'è da prevedersi la presenza degli

(4) MORENO, *Microwave Transmission design data*. Mac. Grand-Hill.

ioni, per il fenomeno ben noto della solvatazione ⁽⁵⁾, blocca un certo numero di dipoli dell'acqua, e quindi la costante dielettrica deve diminuire. Si ritrova con queste misure, ottenute con metodo diverso, che effettivamente la costante dielettrica ϵ' diminuisce linearmente al crescere di c , dunque può ancora affermarsi nei limiti dell'errore sperimentale, che questa diminuzione è proporzionale al numero di ioni presenti.

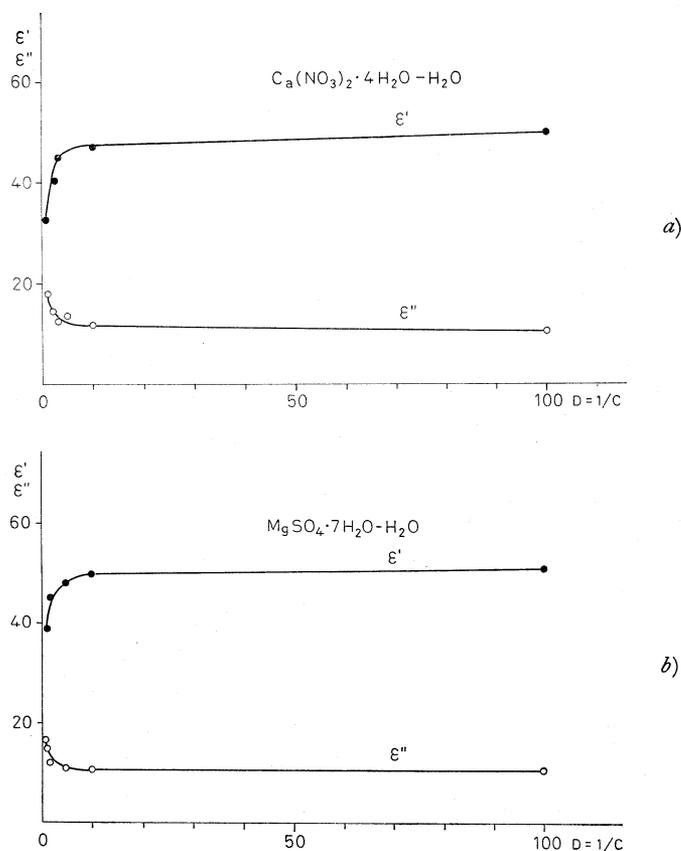


Fig. 2.

Risulta ancora una specificità per i vari ioni, e cioè sono più efficaci gli ioni monovalenti, e fra i due è più efficace quello che ha raggio ionico maggiore (K^+). Meno efficace invece risulta l'azione degli ioni bivalenti, specie nella combinazione (2 ; 2), e cioè per il MgSO_4 .

Per ciò che riguarda la parte immaginaria ϵ'' , è da dire che per diluizioni maggiori di quelle dell'ordine di 10-20, essa rimane praticamente costante, ed il valore che assume può considerarsi uguale a quello dell'acqua distillata

(5) WASHBURN, *Technological Quarterly* 1908, p. 386, « Journ. Amer. Chem. Soc. », 37 (1915) p. 698.

adoperata per le soluzioni; questa conducibilità risulta dunque, da queste misure, indipendente dalla quantità di sale disciolto. Si presenta allora il problema di stabilire se questo metodo permette di misurare valori di ϵ'' che siano inferiori a quelli che si hanno per esempio per l'acqua distillata.

A tale scopo il cilindretto, contenente a volte acqua e a volte le varie soluzioni, è stato riempito di polvere di ZnO. I valori trovati per ϵ' ($\epsilon' = 2,8$) e per ϵ'' ($\epsilon'' = 0,60$), sono in accordo con quelli di altri sperimentatori (6), ed è da notare che ϵ'' in questo caso è notevolmente più piccolo di quello ottenuto per l'acqua distillata e per le soluzioni.

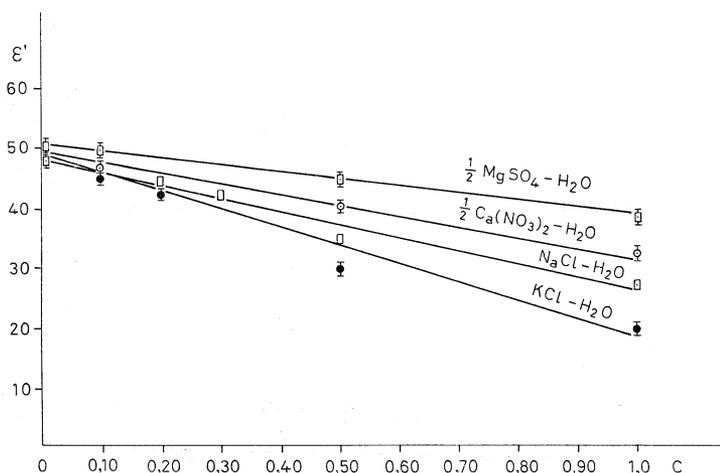


Fig. 3.

Dunque se si riscontra per grandi diluizioni un valore costante per ϵ'' , ciò non significa che il metodo adoperato non permetta misure di conducibilità piccole, come quelle che si prevedono per le soluzioni più diluite, e può di conseguenza affermarsi che, per soluzioni con $D > 20$, σ_ω (indicando con σ_ω la conducibilità per $\nu = 5$ GHz) è praticamente costante all'aumentare della diluizione. I valori ottenuti per σ_ω dalle misure di ϵ'' non sono in accordo con quelli riportati dalle tavole per le basse frequenze, ed anche con quelli relativi a frequenze più elevate, e così per esempio per $D = 10$ $\sigma_\omega = 4 \cdot 10^{-2}$, ma $\sigma = 1,12 \cdot 10^{-2}$. Questa differenza fra i due valori è notevole e non può essere attribuita alla dispersione della conducibilità, essa dipenderà dal tipo diverso di misura che si attua per le due frequenze. A riprova di ciò il cilindretto, che è stato adoperato per le misure sulle soluzioni, è stato riempito di polvere di PbO_2 , e se ne è misurata la conducibilità sia alla guida, sia al ponte con frequenza di 60 Hz. I due valori ottenuti nei due casi sono fra loro nel rapporto di circa 3; come vedesi un rapporto che ha praticamente

(6) M. L. BLANCHARD, «Annales de Physique», VI (1961), p. 1181.

lo stesso ordine di grandezza di quello che si è avuto per le soluzioni. Si dovrà stabilire con ricerche particolari qual'è la ragione di questa diversità fra le due misure. Premesso ciò, bisogna ricordare che la teoria di Debye e Falkenhagen sulla dispersione elettrolitica stabilisce che nell'espressione della conducibilità equivalente $\Lambda_\omega = \sigma_\omega D$ a frequenza elevata vi è un termine Λ_∞ , che corrisponde alla conducibilità di Kohlrausch (ipotesi della completa dissociazione senza azioni interioniche), vi è un termine Λ_{II} , che è connesso con il fenomeno dell'elettroforesi, e che dipende solo dalla diluizione; ed infine vi è un termine $\Lambda_{I\omega}$, che a noi principalmente interessa, che dipende sia dalla diluizione che dalla frequenza. Dunque si ha $\Lambda_\omega = \Lambda_\infty - \Lambda_{II} - \Lambda_{I\omega}$. Per i valori crescenti di ω , $\Lambda_{I\omega}$ diminuisce e quindi vi è l'andamento della conducibilità di cui si è parlato. Dalle formole di Debye-Falkenhagen si può calcolare, per la frequenza adoperata, l'andamento di Λ_ω in funzione di D ; evidentemente questo andamento è caratteristico della teoria, perché sia $\Lambda_{I\omega}$ sia Λ_{II} sono funzioni determinate dai calcoli di D. F. In figura 4 sono

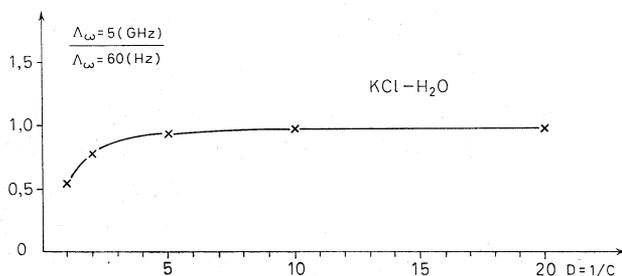


Fig. 4.

riportati i rapporti Λ_ω/Λ_0 , e cioè fra Λ_ω teorica e la conducibilità equivalente Λ_0 ottenuta al ponte di Kohlrausch per $\nu = 60$ Hz, relativamente ad uno dei sali da noi usati, il KCl; gli altri sali presentano un andamento analogo. Dalla curva si ricava che la teoria della dispersione prevede che al diminuire della diluizione il rapporto Λ_ω/Λ_0 diminuisce; ciò significa che man mano diminuisce D cresce l'azione della nube ionica; v'è per le alte frequenze una diminuzione della conducibilità molto maggiore di quella che si ha alle basse frequenze.

Stabilito dunque l'andamento che si prevede dalla teoria, in fig. 5 e in fig. 6 sono riportati i valori dei rapporti Λ_ω/Λ_0 ottenuti con i dati da noi raccolti per le quattro soluzioni (i valori per la conduttività a basse frequenze sono stati presi dalle tabelle). I valori sperimentali mostrano un andamento molto diverso; si vede infatti che per diluizioni crescenti in luogo di un valore costante, si ha un andamento lineare. Infine in figura 7 sono riportati fino a $D = 20$ i valori sperimentali di $\Lambda_\omega = \sigma_\omega D$, e cioè sono riportati i valori relativi ad un intervallo di valori di D per i quali, come vedesi dalle figure 1 e 2, la presenza del soluto influenza il valore di ϵ'' . Dalla figura 7 può dirsi che almeno in una prima approssimazione, prescindendo dai valori di D molto

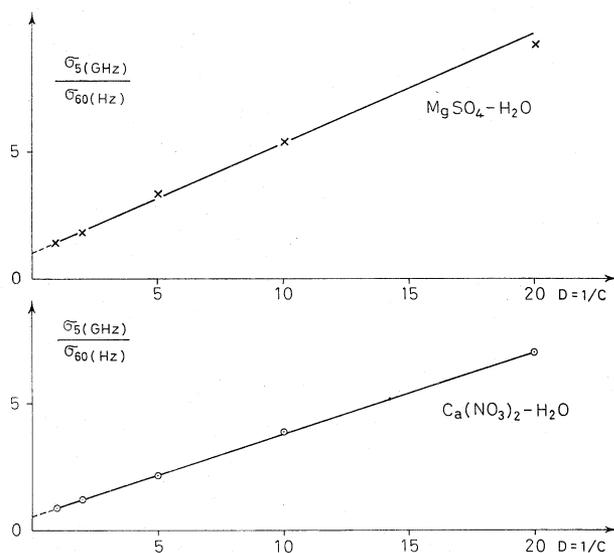


Fig. 5.

piccoli, l'andamento di Λ_ω in funzione di D può essere rappresentato da $\Lambda_\omega = a + bD$; le curve mostrano che a è una quantità positiva e piuttosto piccola. Questi risultati portano a concludere che per queste altissime frequenze la conducibilità Λ_ω è molto piccola (sarebbe nulla per $a = 0$); a partire da certe diluizioni la conducibilità σ_ω è costante, conseguentemente la conducibilità equivalente $\Lambda_\omega = \sigma_\omega D$, che è riportata in curva, cresce proporzionalmente a D .

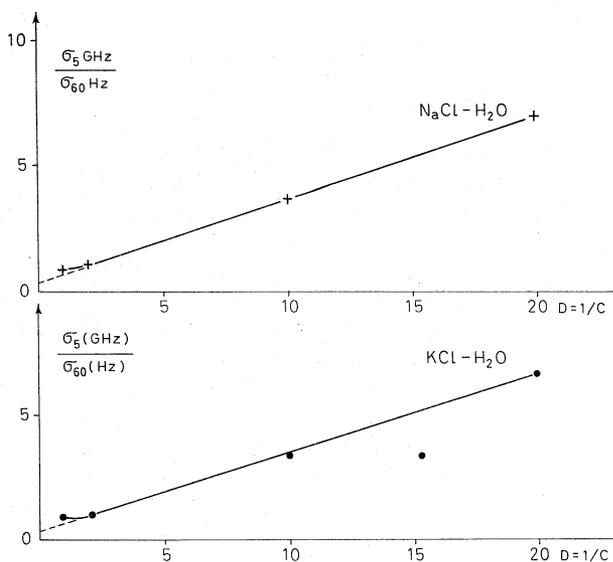


Fig. 6.

Dai dati sperimentali risulta ancora che il valore di a , e la costante b sono caratteristici per ogni soluzione. La conducibilità dunque a partire da certe diluizioni per la frequenza di 5 GHz, quale risulta da misure compiute in guida d'onda, non risente praticamente della variazione del numero di ioni presenti. Per chiarire questo punto è necessario compiere misure a frequenze intermedie, per stabilire l'andamento di σ_ω per tali frequenze, ed ancora procedere a misure di σ_ω con metodi diversi da quello attuato in questo lavoro. Bisogna pure considerare che il moto degli ioni in una soluzione è piuttosto complesso; per ora è stato preso in considerazione, con analisi molto dettagliata da parte di Debye, l'azione della nube ionica, che dà la possibilità di spiegare

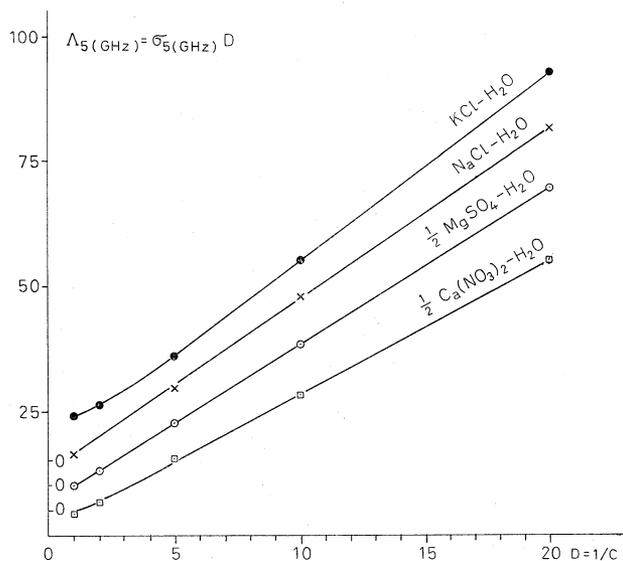


Fig. 7.

il comportamento delle soluzioni al variare della diluizione, e di prevedere nuovi effetti (variazioni di Λ al variare della frequenza, e calore di diluizione), ma oltre alla nube ionica, è da indagare più particolarmente l'effetto della solvatazione, e cioè bisogna tener presente che in soluzioni ioniche in solventi polari ogni ione è circondato da un certo numero di dipoli che sono in certo modo legati ad esso.

Nel moto prodotto dall'azione del campo elettrico l'ione porta con sé una certa quantità d'acqua di solvatazione, che si ritrova all'elettrodo⁽⁷⁾, quando l'ione cede la sua carica. Esperienze dirette hanno confermato l'effettiva realtà di questo processo. Prove indirette del fatto che l'ione si muove trascinando nel suo moto un certo numero di molecole del solvente dipolico si sono avute nella ricerca di una differenza di potenziale in un sistema di onde ultracustiche stazionarie prodotte in una soluzione per la quale i due ioni

(7) Vedi nota 5.

hanno masse molto differenti ⁽⁸⁾. La mancata presenza di questa differenza di potenziale, che il calcolo prevede misurabile, può spiegarsi con la presenza della solvatazione che attenua la differenza delle masse dei due ioni, differenze a cui è appunto dovuto l'effetto previsto, e che non permette più la misura dell'effetto, che diventa piccolissimo.

Quando la frequenza d'oscillazione dell'ione, che si muove trascinando con sé, almeno a frequenze molto più basse, una certa massa d'acqua, diventa molto elevata, possono intervenire processi più complessi, e come risultato può aversi che non si realizza più il contatto dell'ione con l'elettrodo, e la conseguente cessione della carica, e quindi il processo della conducibilità. Anche questo punto potrà essere chiarito con ulteriori ricerche.

(8) A. CARRELLI, G. COZZA e F. GAETA, « Nuovo Cimento », Vol. XI (1959), p. 139.