

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCII.

1905

---

SERIE QUINTA

---

RENDICONTI

---

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

---

VOLUME XIV.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1905

Fisica. — *Sul comportamento della conduttività termica dei vapori di pentacloruro di fosforo* (1). Nota del dott. C. FELICIANI, presentata dal Socio P. BLASERNA.

In una Memoria pubblicata poco tempo fa (2) mostrai il comportamento della conduttività termica dei vapori d' ipoazotide e feci vedere come esistesse, per quel gas, una relazione semplice fra la conduttività termica assoluta e la sua dissociazione. Questo fatto notevole mi spinse ad estendere le ricerche ad altri gas dissociabili e scelsi questa volta il pentacloruro di fosforo, che, come si sa, si dissocia nell'intervallo 145°-300° in  $P_5Cl_3 + Cl_2$ .

L'apparecchio di cui mi son servito è simile all'altro, che impiegai nelle precedenti ricerche. Il pentacloruro trovavasi allo stato solido entro una storta di corto braccio, saldata al pallone, la quale veniva scaldata sufficientemente in tutta la sua lunghezza allorchè si doveva svolgere il gas.

Le dimensioni dell'apparecchio sono:

raggio del pallone . . . . .	$r = 2,5028$ cm.
raggio interno del bulbo termom. . . . .	$r_i = 0,6358$ "
raggio esterno " " . . . . .	$r_e = 0,6826$ "
peso del mercurio . . . . .	14,640 gr.
peso del vetro del bulbo . . . . .	0,7157 "

I bagni impiegati in queste ricerche sono due: uno di vasellina per l'intervallo 140°-200° e l'altro una lega di Wood per l'intervallo 200°-300°. Partendo da 140° elevavo la temperatura del bagno di 20 in 20 gradi circa e osservavo nei singoli intervalli il tempo di raffreddamento del termometro. La temperatura del bagno si cercava di mantenere costante e uniforme, circondando il recipiente con un secondo bagno e agitando continuamente la massa liquida.

L'esperienza era condotta come già nelle precedenti ricerche e veniva ripetuta parecchie volte; dei valori ottenuti prendevo poi la media.

Le pressioni scelte sono due, una l'atmosferica e l'altra di 100 mm. La prima non ci permette di determinare i valori assoluti della conduttività termica stante la convezione del gas che entra in gioco; ma è stata scelta per fare uno studio comparativo fra la velocità di raffreddamento sconosciuta del pentacloruro e quella nota dell'idrogeno. Per questo entrambi i gas erano

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio dell'Istituto fisico della R. Università di Roma.

(2) N. Cimento, serie V, volume VII, gennaio 1904.

introdotti successivamente nello stesso pallone e venivano sottoposti alle stesse condizioni di temperatura e di pressione; si osservavano poi i tempi di raffreddamento negli stessi punti del termometro. Si ammette qui implicitamente che la convezione sia uguale o poco diversa per entrambi i gas racchiusi nello stesso pallone e sottoposti alle medesime condizioni.

Alla pressione di 100 mm. ho poi trovato la conduttività assoluta, essendo trascurabile a tale pressione l'influenza delle correnti convettive.

La formola che anche qui ho applicata e che mi dà la velocità media  $v_m$  è:

$$v_m = \frac{n \sum \theta \log(t-t') - \sum \theta \sum \log(t-t')}{(\sum \theta)^2 - n \sum \theta^2}$$

dove  $n$  indica il numero delle temperature  $t$  alle quali osservavo i tempi di raffreddamento  $\theta$  in ciascun intervallo, e  $t'$  la temperatura del bagno.

A questa velocità media corrisponde una temperatura media  $t_m$  data dalla formola (1):

$$t_m = \frac{t_0}{4} + \frac{t_1 \theta_1 + t_2 \theta_2 + \dots + t_n \theta_n}{4(\theta_1 + \theta_2 + \dots + \theta_n)}$$

I valori di  $v$ , riportati nella 3<sup>a</sup> e 5<sup>a</sup> colonna, indicano le velocità di raffreddamento di tre in tre gradi circa rispettivamente del pentacloruro e dell'idrogeno.

Pentacloruro di fosforo			Idrogeno	
Bagno 140° — press. atm. (751)				
$t$	$\theta$	$v$	$\theta$	$v$
162.0	0	—	0	—
158.8	31	0.002202	15	0.004551
155.6	66	2262	32	4666
152.4	110	2264	55	4527
149.2	165	2295	82	4617
Bagno 161° — press. atm. (760)				
181.2	0	—	0	—
178.0	31	0.002416	14	0.005350
174.8	70	2364	31	5338
171.6	126	2223	55	5092
168.4	214	2038	81	5384

(1) Wied. Annal., 11, pagg. 480-81, 1880.

Pentacloruro di fosforo			Idrogeno	
Bagno 180° — press. atm. (759)				
<i>t</i>	<i>θ</i>	<i>v</i>	<i>θ</i>	<i>v</i>
200.4	0	—	0	—
197.2	27	0.002745	13	0.005700
194.0	60	2725	29	5638
190.8	104	2656	51	5416
187.6	174	2464	79	5428
Bagno 200° — press. atm. (756)				
219.6	0	—	0	—
216.4	23	0.003666	13	0.005955
213.2	49	3504	28	6132
210.0	82	3564	50	5845
206.8	129	3564	82	5607
Bagno 220° — press. atm. (755)				
241.0	0	—	0	—
238.0	18	0.003719	12	0.005579
235.0	39	3744	25	5840
232.0	65	3739	41	5928
229.0	95	3873	63	5977
Bagno 240° — press. atm. (750)				
263.4	0	—	0	—
260.2	18	0.003548	10	0.006386
257.0	38	3652	21	6608
253.8	62	3690	35	6552
250.6	96	3582	54	6369
Bagno 260° — press. atm. (753)				
285.3	0	—	0	—
282.2	13	0.004367	9	0.006308
279.1	28	4360	18	6783
276.0	46	4326	31	6419
273.0	66	4381	48	6153
Bagno 280° — press. atm. (760)				
307.4	0	—	0	—
304.2	14	0.003852	8	0.006742
301.1	30	3782	17	6675
297.9	48	3852	28	6603
294.8	68	3934	42	6369

Dal confronto di questi valori si scorge facilmente che la velocità di raffreddamento, e quindi anche la conduttività termica del pentacloruro di fosforo, ha un andamento diverso da quello dell'idrogeno, la quale, come si vede, va leggermente aumentando colla temperatura, come del resto avviene per tutti i gas non dissociabili.

Per determinare direttamente i valori assoluti di questa conduttività ho eseguite analoghe esperienze alla pressione di 100 mm. ed ho ottenuto:

Pentacloruro di fosforo			Idrogeno			
Bagno 140° — press. 100 mm.						
<i>t</i>	$\theta$	<i>v</i>		$\theta$	<i>v</i>	
162.0	0	—	Essendo	0	—	Essendo
158.8	39	0.001750	$\Sigma \theta = 505''$	19	0.003593	$\Sigma \theta = 230''$
155.6	88	1697	$\Sigma \log(t - t') = 5.86691$	41	3641	$\Sigma \log(t - t') = 5.86691$
152.4	150	1660	si ha:	68	3662	si ha:
149.2	228	1661	$v_m = 0.00165$	102	3712	$v_m = 0.00376$
Bagno 161° — press. 100 mm.						
181.2	0	—	Essendo	0	—	Essendo
178.0	33	0.002270	$\Sigma \theta = 431''$	20	0.003745	$\Sigma \theta = 249''$
174.8	73	2267	$\Sigma \log(t - t') = 5.57022$	43	3848	$\Sigma \log(t - t') = 5.57022$
171.6	125	2240	si ha:	73	3836	si ha:
168.4	200	2181	$v_m = 0.00218$	113	3859	$v_m = 0.00386$
Bagno 180° — press. 100 mm.						
200.4	0	—	Essendo	0	—	Essendo
197.2	32	0.002316	$\Sigma \theta = 401''$	20	0.003705	$\Sigma \theta = 242''$
194.0	68	2404	$\Sigma \log(t - t') = 5.60552$	42	3893	$\Sigma \log(t - t') = 5.60552$
190.8	116	2381	si ha:	71	3891	si ha:
187.6	185	2318	$v_m = 0.00233$	109	3934	$v_m = 0.00394$
Bagno 200° — press. 100 mm.						
219.6	0	—	Essendo	0	—	Essendo
216.4	29	0.002669	$\Sigma \theta = 378''$	19	0.004074	$\Sigma \theta = 242''$
213.2	65	2641	$\Sigma \log(t - t') = 4.56018$	41	4187	$\Sigma \log(t - t') = 4.56018$
210.0	111	2633	si ha:	72	4059	si ha:
206.8	173	2657	$v_m = 0.00265$	110	4180	$v_m = 0.00416$



Pentacloruro di fosforo	Idrogeno
-------------------------	----------

Bagno 220° — press. 100 mm.

$t$	$\theta$	$v$		$\theta$	$v$	
241.0	0	—	Essendo	0	—	Essendo
238.0	22	0.003043	$\Sigma \theta = 266''$	16	0.004184	$\Sigma \theta = 190''$
235.0	46	3174	$\Sigma \log(t-t') = 5.78700$	34	4295	$\Sigma \log(t-t') = 5.78700$
232.0	79	3077	si ha:	55	4419	si ha:
229.0	119	3092	$v_m = 0.00309$	85	4329	$v_m = 0.00436$

Bagno 240° — press. 100 mm.

263.4	0	—	Essendo	0	—	Essendo
260.2	22	0.002903	$\Sigma \theta = 270''$	14	0.004562	$\Sigma \theta = 168''$
257.0	48	2891	$\Sigma \log(t-t') = 6.07021$	29	4796	$\Sigma \log(t-t') = 6.07021$
253.8	80	2867	si ha:	49	4680	si ha:
250.6	120	2867	$v_m = 0.00286$	76	4525	$v_m = 0.00445$

Bagno 260° — press. 100 mm.

285.3	0	—	Essendo	0	—	Essendo
282.2	18	0.003154	$\Sigma \theta = 207''$	12	0.004731	$\Sigma \theta = 141''$
279.1	38	3213	$\Sigma \log(t-t') = 6.34856$	26	4703	$\Sigma \log(t-t') = 6.34856$
276.0	62	3210	si ha:	42	4734	si ha:
273.0	89	3249	$v_m = 0.00325$	61	4754	$v_m = 0.00474$

Bagno 280° — press. 100 mm.

307.4	0	—	Essendo	0	—	Essendo
304.2	19	0.002839	$\Sigma \theta = 221''$	11	0.004903	$\Sigma \theta = 123''$
301.1	40	2837	$\Sigma \log(t-t') = 6.56895$	23	4933	$\Sigma \log(t-t') = 6.56895$
297.9	66	2802	si ha:	38	4866	si ha:
294.8	96	1780	$v_m = 0.00278$	56	4777	$v_m = 0.00479$

Fatto un buon vuoto nel pallone, son passato poi a determinare nello stesso modo la velocità d'irradiazione ed ho ottenuto i seguenti voleri medi  $v'_m$ :

$t_m$	$v'_m$	Tempo totale di raffredd.	$t_m$	$v'_m$	Tempo totale di raffredd.
148°	0.00049	773'' da 162° a 149°.2	227°	0.00107	344'' da 241° a 229°
170°	0.00061	715'' " 181°.2 " 168°.4	248°	0.00123	280'' " 263°.4 " 250°.6
187°	0.00072	596'' " 200°.4 " 187°.6	270°	0.00139	208'' " 285°.3 " 273°
207°	0.00093	495'' " 219°.6 " 206°.8	291°	0.00150	175'' " 307°.4 " 294°.8

Per il prodotto  $P_e$ , che indico con  $C$ , ho avuto:

$$\begin{aligned}
 C_{156^\circ} &= 0.729 & C_{175^\circ} &= 0.751 & C_{194^\circ} &= 0.775 & C_{213^\circ} &= 0.800 \\
 C_{231^\circ} &= 0.832 & C_{257^\circ} &= 0.867 & C_{280^\circ} &= 0.902 & C_{301^\circ} &= 1.938
 \end{aligned}$$

Applicando ora la formola

$$K = \frac{C(r - r_e)(v_m - v'_m)}{4\pi r r_e} \frac{1}{\log e}$$

trovo per  $K$  i seguenti valori:

	Pentacloruro di Ph	Idrogeno
$t_m$	K	K
148°	0.0001651	0.0004654
168°	2302	4765
187°	2436	4872
207°	2686	5045
227°	3155	5344
248°	2759	5620
270°	3275	5899
291°	2344	6025

I valori ottenuti pel coefficiente di conduttività termica dell'idrogeno sono abbastanza concordanti con quelli che risultano dalla formola del Meyer (1)

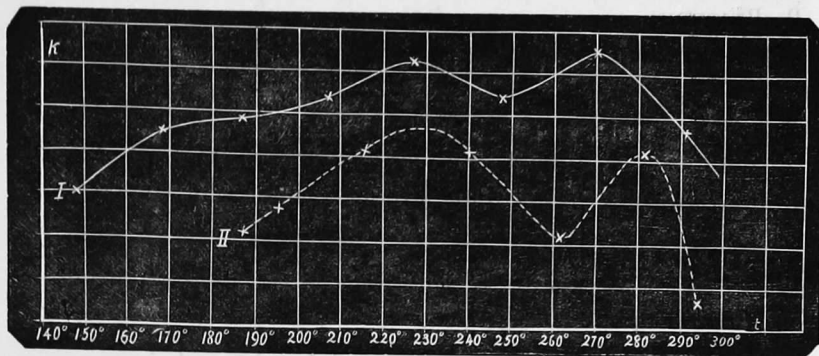
$$K = 3.5(1 + 0.0024 t) 10^{-4}$$

e questo c'induce a ritenere esatti quelli relativi al pentacloruro.

Il coefficiente di conduttività termica del pentacloruro ha, come si vede, un andamento irregolare, presentando un massimo a circa 230°, un minimo a 250° e quindi un massimo a 270°, dalla quale temperatura diminuisce per

(1) O. E. Meyer, *Kinetische Theorie*, 2ª ediz., pag. 294, 1899.

raggiungere, a dissociazione completa, un valore di poco variabile colla temperatura. Dal semplice confronto di questi valori con quelli che si ottengono dalla seguente tabella (1) per il coefficiente di dissociazione, si rileva che l'andamento dei due coefficienti è pressochè uguale; ai massimi e minimi



I. Coefficiente di conduttività termica del pentacloruro di fosforo.

II. Coefficiente di dissociazione del pentacloruro di fosforo.

nell'una curva (v. figura) corrispondono a un dipresso i massimi e minimi nell'altra, per quanto la scarsità dei punti non permetta di tracciare le curve con soddisfacente sicurezza.

Qui però siamo ben lungi dall'avere una proporzionalità fra i due coefficienti, come trovammo, sebbene in via approssimata, per l'ipozotide.

temperatura	densità	percentuale nella dissociazione	aumento medio della dissociazione per ogni 10° successivi
182°	5.08	41.7	
190°	4.99	44.3	3.3
200°	4.85	48.5	4.2
230°	4.30	67.4	6.3
250°	4.00	80.0	6.3
274°	3.84	87.5	3.1
288°	3.67	96.2	6.2
300°	3.65	97.3	0.9

In conclusione, da queste e dalle precedenti ricerche resta assodato che per i gas dissociabili studiati la conduttività termica ha un comportamento irregolare per l'influenza esercitata su quel fenomeno dalla dissociazione, e inoltre che esiste un parallelismo fra i due fenomeni.

Queste conclusioni sono in perfetta armonia colle conseguenze dedotte dalla teoria cinetica dei gas, le quali trovano così una conferma nei risultati ottenuti.

(1) Annal. der Chemie und Pharmacie, Supplement Band 5, pagg. 348-49, 1867.