

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCXI.

1914

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXIII.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1914

Chimica fisica. — *Sul calore specifico delle leghe metalliche costituite da soluzioni solide.* Nota di LUIGI ROLLA ⁽¹⁾, presentata dal Corrisp. A. GARBASSO.

1. La teoria dei fenomeni termoelettrici, sviluppata recentemente da Bernoulli ⁽²⁾ partendo dall'ipotesi dei *quanti*, viene alla conclusione che, in prima approssimazione, la forza termoelettrica fra una soluzione solida diluita e il metallo solvente, per la differenza di un grado di temperatura, è data da

$$(1) \quad \varepsilon = k \ln \frac{\nu'}{\nu} = k \ln \frac{\theta'}{\theta},$$

dove k è una costante, ν' indica la frequenza atomica *media* della lega, ν la frequenza atomica del solvente, θ' il punto di fusione della lega e θ il punto di fusione del solvente. La (1) è ricavata ammettendo la formola di Lindemann ⁽³⁾

$$(2) \quad \nu = 2,8 \cdot 10^{12} \sqrt{\frac{\theta}{m \nu^{2/3}}}$$

[m = peso atomico: ν = volume atomico], e supponendo che, per approssimazione, il *volume atomico medio* della lega (che s'immagina molto diluita) sia eguale al volume atomico del solvente.

Ma la (1) può considerarsi, in certo modo, come una particolarizzazione della formola di Koref ⁽⁴⁾, verificata già in parecchi casi, secondo la quale, in ciascun composto binario di punto di fusione T_f' , la frequenza di ciascun atomo componente diventa

$$(3) \quad \nu' = \nu \sqrt{\frac{T_f'}{T_f}},$$

quando T_f indichi il punto di fusione dell'elemento preso allo stato puro. Per le soluzioni solide di qualunque concentrazione, vale questa formola. L'esperienza dimostra, infatti, che non sempre il calore specifico di una lega binaria, i cui componenti siano miscibili in tutti i rapporti allo stato solido e liquido, si può calcolare dai calori specifici dei componenti allo stato puro,

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nell'Istituto di chimica generale della R. Università di Genova.

⁽²⁾ Zeit. für Elektrochemie, XVII, 689 (1911).

⁽³⁾ Phys. Zeit. IX, 609 (1909).

⁽⁴⁾ Phys. Zeit. XIII, 184 (1912).

mediante la regola del miscuglio. Dunque la frequenza atomica dei componenti, nella lega, non conserva il proprio valore; e il punto di fusione, per le soluzioni solide, si può definire come quella temperatura alla quale le ampiezze delle oscillazioni atomiche diventano tali che gli atomi vicini, del solvente e del soluto, abbiano a toccarsi. Dunque la frequenza atomica di ciascun componente viene ad esser data da una formola analoga alla (2), dove, al posto di θ e di v , figurano il punto di fusione T_f' e il volume atomico del metallo nella lega. Ma quando si ammetta, come è ben verosimile, che v possa essere posto eguale a quello del metallo allo stato puro, si ha

$$\nu' = 2,8 \cdot 10^{12} \sqrt{\frac{T_f'}{mv^{3/2}}},$$

dalla quale, combinata colla (2), si ricava immediatamente la (3).

Con ciò si viene ad affermare che la frequenza atomica di un metallo in una lega costituita da una soluzione solida dipende dalla concentrazione di questa. Alla curva di fusione corrisponde una *curva di frequenza atomica* per ciascun componente; e le formole che possono servire per calcolare quella, saranno, in generale, facilmente generalizzate per il calcolo di questa (1). La differenza tra la frequenza atomica di un metallo allo stato puro e in lega, raggiunge un valore massimo, per poi diminuire quando la concentrazione della soluzione solida è uguale a quella del liquido della fusione: questa legge però riguarda solo le differenze negative, perchè, in accordo colle considerazioni teoriche di van Laar (2) non si sono ancora trovati dei sistemi, costituiti da due metalli miscibili in tutti i rapporti allo stato solido e liquido, il cui diagramma di fusione presenti un massimo. L'eccezione sarebbe costituita dal comportamento del sistema Pb-Tl, ma non è ancora ben certo se il punto di massimo corrisponda a un composto definito.

2. La conferma sperimentale della (3), si può avere studiando una proprietà delle soluzioni solide che dipenda dalla frequenza atomica dei componenti: per es. la conducibilità elettrica (3) o il calore specifico.

Quanto ai calori specifici (4), sebbene esistano molte misure, non si conosce una ricerca sistematica completa, guidata dalla teoria. Tuttavia, sebbene su leghe di altra natura, costituite da composti definiti, Schimpff (5), nel laboratorio di Tammann, ha fatto delle determinazioni molto accurate, dalle quali risultarono, in modo non dubbio, regolarità che indicano l'esistenza di una legge generale.

(1) Cfr. van Laar, Zeit. f. phys. Ch. 63, 216, (1908).

(2) Ibid. 63, 236, (1908); 64, 272, (1908).

(3) Cfr. Wien, Ber. d. preuss. Ak. d. Wiss. (1913), 184.

(4) Landolt-Börnstein-Roth, Tabellen, (1913), 777 e segg.

(5) Zeit. für phys. Ch., 71, 257, (1910).

Si può in sostanza ritenere che ogniquale volta il punto di fusione della lega è più alto di quelli dei componenti, o, per lo meno, assai più alto di quello di uno dei componenti, il calore specifico è minore di quello calcolato colla legge di Kopp. La differenza tra il valore calcolato e quello trovato non cresce sempre al crescere della differenza tra i punti di fusione della lega e dei componenti, sicchè non sempre la (3), estesa senz'altro a questo caso, sarebbe verificata. Ma non bisogna dimenticare che l'additività del volume molecolare è un'ipotesi che non sappiamo fino a qual punto sia valida, e la (3) stessa ha sempre il carattere di formola approssimata.

Non va passato nemmeno sotto silenzio lo studio di Laborde ⁽¹⁾, il quale stabilì che, nelle leghe di ferro e antimonio, il calore specifico è sempre maggiore di quello che prescrive la regola del miscuglio. Ciò è in conformità col diagramma di fusione.

Quando si applichino le formole della teoria dei *quanti* per il calcolo dei calori specifici dei corpi solidi monoatomici, si ha modo di interpretare questi risultati che prima di ora rimanevano solo dati empirici.

Per eseguire una ricerca sistematica sopra le soluzioni solide metalliche, io ho considerato le leghe di

argento - oro
oro - rame
rame - nichel
nichel - manganese
manganese - rame ⁽²⁾.

La curva di fusione dei sistemi argento-oro, rame-nichel, come è noto, non ha punti in cui la tangente sia parallela all'asse delle concentrazioni ⁽³⁾. Le curve di fusione dei sistemi oro-rame, nichel-manganese, manganese-rame, hanno un minimo rispettivamente in corrispondenza dell'82 % in peso di oro, del 45 % in peso di nichel e del 32 % in peso di manganese ⁽⁴⁾.

I calori specifici furono misurati col calorimetro a blocco di rame descritto da Koref ⁽⁵⁾, e con quello a toluolo, tipo Fabre e Silbermann, modificato da Schottky ⁽⁶⁾. Il primo servì per la temperatura compresa tra — 190° e 0°, l'altro, tra 0° e 25°.

L'errore medio delle determinazioni è sempre inferiore all'1 %.

⁽¹⁾ Beiblätter, (1896), 858.

⁽²⁾ Debbo ringraziare il mio carissimo amico, prof. Nicola Parravano, per aver messo a mia disposizione le leghe di cui ebbi bisogno nel corso delle esperienze, e per avermi fornito i campioni dei metalli puri che servirono per le fusioni.

⁽³⁾ Landolt-Börnstein-Roth, (1913), 642, 674.

⁽⁴⁾ Ibid., pagg. 655, 686, 674.

⁽⁵⁾ Ann. d. Physik. XXXVI, 49, (1911). L'apparecchio fu costruito dal sig. A. Hoenon, meccanico dell'Istituto di chimica fisica di Berlino.

⁽⁶⁾ Phys. Zeit. X, 634, (1910).

Prima di sperimentare sulle leghe, si fecero sempre le misure corrispondenti sui metalli che servirono a prepararle.

Si calcolò, colla regola del miscuglio, il calore specifico delle leghe studiate: indi, applicando la (3), si calcolò, per ciascun metallo in lega, il calore atomico a pressione costante colla formola (1)

$$(4) \quad C_p = \frac{3}{2} R \left[\frac{\left(\frac{\beta\nu}{T}\right)^2 e^{\frac{\beta\nu}{T}}}{\left(e^{\frac{\beta\nu}{T}} - 1\right)^2} + \frac{\left(\frac{\beta\nu}{2T}\right)^2 e^{\frac{\beta\nu}{2T}}}{\left(e^{\frac{\beta\nu}{2T}} - 1\right)^2} \right] + A \frac{T'}{T} C_p^z,$$

nella quale $R = 1.685$, e T rappresenta la temperatura assoluta media alla quale fu eseguita l'esperienza.

Il calore specifico della lega è allora dato da

$$(5) \quad \frac{\frac{C'_p g'}{A'} + \frac{C''_p g''}{A''}}{g' + g''},$$

essendo C'_p, C''_p i valori atomici così calcolati dei due metalli il cui peso atomico è A', A'' ; e i cui pesi rispettivi, nella lega, sono g', g'' .

Si ha, riassumendo (2), la seguente tabella:

(1) Cfr. Nernst e Lindemann, Zeit. f. Elektr., XVII, 820, (1911).

(2) I risultati delle esperienze verranno pubblicati per intero nella « Gazzetta Chimica italiana ».

Lega Ag - Au [Au: 20 %].

T_f'	T_f	$\beta\nu$	$\beta\nu'$	T	Cal. spec. (tror.)	Cal. spec. [calc. colla (5)]	Cal. spec. (Reg. del miscuglio)
1279	Ag: 1233	Ag: 213	Ag: 217	137	0,0459	0,0453	0,0455
	Au: 1336	Au: 123	Au: 121	234	0,0495	0,0491	0,0493
				285	0,0513	0,0505	0,0505

Lega Cu - Au [Cu: 20 %].

1157	Au: 1336	Au: 123	115	137	0,0391	0,0384	0,0378
	Cu: 1356	Cu: 330	305	234	0,0430	0,0421	0,0415
				285	0,0437	0,0429	0,0428

Lega Cu - Ni [Ni: 5 %].

1360	Cu: 1356	Cu: 330	Cu: 330	137	0,0731	0,0728	0,0725
	Ni: 1724	Ni: 301	Ni: 267	234	0,0878	0,0870	0,0862
				285	0,0906	0,0902	0,0897

Lega Cu - Ni [Ni: 10 %].

1430	Cu: 1356	Cu: 330	Cu: 339	137	0,0734	0,0736	0,0730
	Ni: 1724	Ni: 301	Ni: 274	234	0,0875	0,0871	0,0869
				285	0,0908	0,0903	0,0901

Lega Ni - Mn [Ni: 5 %].

1493	Ni: 1724	Ni: 301	Ni: 280	137	0,0925	0,0913	0,0897
	Mn: 1533	Mn: 227	Mn: 271	234	0,1030	0,1023	0,1019
				285	0,1062	0,1056	0,1042

Lega Ni - Mn [Ni: 10 %].

1453	Ni: 1724	Ni: 301	Ni: 276	137	0,0922	0,0917	0,0915
	Mn: 1533	Mn: 277	Mn: 269	234	0,1038	0,1044	0,1016
				285	0,1096	0,1057	0,1038

Lega Ni - Mn [Ni: 45 %].

1295	Ni: 1724	Ni: 301	Ni: 260	137	0,0923	0,0903	0,0878
	Mn: 1533	Mn: 277	Mn: 254	234	0,1070	0,1031	0,0991
				285	0,1109	0,1057	0,1009

Lega Cu - Mn [Mn: 10 %].

1263	Cu: 1356	Cu: 330	Cu: 318	137	0,0771	0,0752	0,0741
	Mn: 1533	Mn: 277	Mn: 251	234	0,0899	0,0885	0,0876
				285	0,0947	0,0930	0,0909

Lega Cu - Mn [Mn: 32 %].

1138	Cu: 1356	Cu: 330	Cu: 302	137	0,0827	0,0817	0,0786
	Mn: 1533	Mn: 277	Mn: 238	234	0,0956	0,0944	0,0912
				285	0,0989	0,0966	0,0943

Si ha dunque accordo fra la teoria e l'esperienza. Anche se esso non è perfetto, resta dimostrata, almeno qualitativamente, l'esistenza delle curve di frequenza atomica. Effettivamente si tratta di piccole differenze che soltanto con apparecchi di grande sensibilità si riesce ad apprezzare con sicurezza.

Nel caso delle leghe di nichel e manganese, di rame e manganese, e di rame e oro, la cui concentrazione corrisponde ai punti di minimo delle curve di fusione, il fenomeno si apprezza particolarmente bene: nelle leghe di rame e nichel, essendo il punto di fusione compreso fra quelli dei componenti, i calori atomici del rame e del nichel diventano rispettivamente minore e maggiore di quelli degli elementi allo stato puro. Così la regola del miscuglio viene a essere verificata, almeno per un largo intervallo di concentrazione.

Ciò risulta anche dalle misure di Jäger e Diesselhorst ⁽¹⁾, che riguardano la costantana [60 % di rame e 40 % di nichel]. Per le leghe di argento e oro si deve fare la stessa osservazione: senonchè qui, in ogni caso, il punto di fusione differisce, relativamente, assai poco da quelli dei componenti. E il calore specifico è praticamente uguale a quello della corrispondente miscela greggia dei due metalli.

Il principio stabilito da Tammann ⁽²⁾ — secondo il quale un corpo, che si presenti in due stati diversi, ha un più grande calore specifico quando il suo contenuto in energia è maggiore, o, in altri termini, quando, nel passaggio allo stato in cui il calore specifico è minore, l'energia che si libera è positiva — si può far valere per ciascun componente delle leghe prese in esame. Intanto, ammettendo il fatto sperimentale previsto dalla teoria di Van Lear, che le curve di fusione di due metalli miscibili in tutte le proporzioni allo stato solido e liquido non presentano mai un massimo, si deduce immediatamente che il calore di trasformazione allo stato solido nelle sostanze che passano dallo stato di purezza a quello che caratterizza la soluzione solida, non è mai positivo. Infatti, in tale ipotesi, bisognerebbe che il calore atomico di ciascun metallo di ventasse, nel nuovo stato, più piccolo, in conseguenza della (3) e della (4).

Quando la curva di fusione è sempre crescente o decrescente, non si può, *a priori*, affermar nulla: infatti il calore specifico di uno dei metalli diventa maggiore; e quello dell'altro, minore. Si può però affermare che, nelle curve di fusione a minimo, il calore di miscibilità allo stato solido deve essere negativo.

⁽¹⁾ Landolt-Börnstein-Roth, (1913), 754.

⁽²⁾ Krystallisieren und Schmelzen, pag. 25.