

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCXII.

1915

---

SERIE QUINTA

---

RENDICONTI

---

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

---

VOLUME XXIV.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL DOTT. PIO BEFANI

1915

Su questo punto sorge una quantità di interessanti questioni riguardanti i coefficienti di temperatura di reazioni fotochimiche con luci monocromatiche; e noi ci proponiamo di esaminare da questo lato parecchie delle fotoreazioni già note, oltre ai casi di fototropia che si dimostreranno più adatti per questo genere di esperienze.

**Chimica-fisica.** — *Sull'entropia nei corpi solidi, e sue relazioni con altre grandezze fisiche.* Nota del prof. STEFANO PAGLIANI, presentata dal Corrispondente L. BALBIANO.

In un recente studio sulla entropia dei corpi condensati (corpi solidi e liquidi) e sulle sue variazioni nei cambiamenti di stato di aggregazione, sono giunto ad alcuni risultati, relativi ai corpi solidi, che conducono a qualche nuova relazione fra la termodinamica classica e la moderna teoria cinetica dei calori specifici, nonchè a nuove espressioni per calcolare il numero di oscillazioni nel moto vibratorio molecolare dei solidi.

Ho calcolato i valori dell'entropia assoluta alla temperatura di fusione dei corpi solidi, semplici e composti, per i quali ho potuto trovare i dati sperimentali sui calori specifici occorrenti. Il calcolo è stato fatto mediante l'espressione

$$S = \int_0^T \frac{c_p}{T} dT$$

data da M. Planck <sup>(1)</sup> e fondata sul teorema di Nernst, enunciato nella forma che l'entropia di un corpo condensato, chimicamente omogeneo (solido o liquido), tende al valore zero alla temperatura dello zero assoluto.

I valori di  $S$ , ottenuti per 26 corpi semplici alla temperatura di fusione, sono indicati nella quarta colonna ( $S_1$ ) della seguente tabella, mentre nella seconda ( $m$ ) sono scritti i coefficienti atomici, e nella terza ( $T_1$ ) le temperature assolute di fusione. In detta tabella gli elementi sono ordinati in gruppi secondo la classificazione di Mendelejeff, colle modificazioni del Branner, e nell'ordine crescente dei coefficienti atomici.

Una relazione generale, che emerge subito dai valori della entropia alla temperatura di fusione, si è che essi, per i diversi elementi, tendono a diminuire col crescere dei coefficienti atomici. La detta relazione si verifica esattamente per i termini dei singoli gruppi del sistema di Mendelejeff, quando si classificano separatamente i metalli dai metalloidi.

Non si ottiene però un prodotto costante moltiplicando i valori dell'entropia per i corrispondenti coefficienti atomici, nemmeno nei singoli gruppi.

<sup>(1)</sup> *Ueber neuere thermodynamischen Theorien*, Deutsch. Chem. Ges., Berlin 1911.

	$m$	$T_1$	$S_1$	$d$	$n$	$\frac{S_1}{n}$	$S_0$
Li . . .	6.94	453	1.324	0.576*	3.52	0.38	0.869
Na . . .	23.0	371	0.494	0.953*	1.88	0.36	0.399
K . . .	39.1	335	0.290	0.852*	0.82	0.35	0.251
Zn . . .	65.37	688	0.240	6.896	1.53	0.16	0.144
Cd . . .	112.4	594	0.122	8.366*	0.97	0.13	0.077
Hg . . .	200.6	234	0.067	14.193*	0.45	0.15	—
Al . . .	27.1	898	0.507	2.442	2.58	0.19	0.226
Tl . . .	204	563	0.105	11.540	0.64	0.16	0.074
Sn . . .	119	506	0.097	7.184*	0.81	0.12	0.062
Pb . . .	207.1	598	0.094	11.005*	0.60	0.16	0.069
Ph . . .	31.04	317	0.302	1.814*	1.25	0.24	0.267
Sb . . .	120.2	905	0.121	6.490	1.21	0.10	0.036
Bi . . .	208	540	0.058	9.673*	0.58	0.10	0.036
S . . .	32.07	388	0.291	2.046	1.39	0.21	0.228
Cr . . .	52.0	1788	0.389	6.500	2.93	0.13	0.096
Cl . . .	35.46	169.5	0.167	—	—	—	—
Br . . .	79.92	266	0.115	—	—	—	—
I . . .	126.96	386	0.118	4.549	0.57	0.21	0.109
Fe . . .	55.84	1803	0.397	7.373	2.59	0.15	0.124
Ni . . .	58.68	1724	0.375	8.240	2.82	0.13	0.096
Co . . .	58.97	1763	0.382	8.000	2.81	0.13	0.100
Cu . . .	63.57	1358	0.290	8.380	2.35	0.12	0.117
Pd . . .	106.7	1773	0.215	10.877	1.90	0.11	0.078
Ag . . .	107.88	1235	0.191	10.000	1.50	0.13	0.093
Pt . . .	195.2	2052	0.125	20.274	1.52	0.08	0.044
Au . . .	197.2	1335	0.087	18.452	1.18	0.07	0.035

Quindi non è esatto quanto afferma il Tammann (<sup>1</sup>), cioè che l'entropia per atomo-grammo nei metalli prima della fusione sia indipendente dal metallo. Questa conseguenza mi sembra trovi spiegazione nelle seguenti considerazioni:

Le moderne dottrine atomistiche hanno condotto, per diverse vie, alla determinazione del numero di particelle, di molecole, che possono essere monoatomiche o poliatomiche, contenute nella molecola-grammo di un corpo: il numero di Avogadro. D'altra parte, secondo Richarz, A. Magnus e F. Lindemann (<sup>2</sup>), i metalli allo stato solido sarebbero monoatomici. Ora, il numero di tali atomi, esistente nell'unità di massa di un elemento, varia in ragione inversa del coefficiente atomico. Si comprende quindi la diminuzione nel valore della entropia dell'unità di massa nello stesso stato fisico dei diversi corpi semplici, al crescere dei loro coefficienti atomici. Inoltre, secondo

(<sup>1</sup>) Zeitschr. f. phys. Chem. 85 (1913).

(<sup>2</sup>) Zeit.-chr. f. Elektrochemie, 16 (1910).

la teoria elettronica, nei corpi solidi gli atomi, benchè occupino delle posizioni presso a poco invariabili, gli uni rispetto agli altri, tuttavia sono dotati della possibilità di vibrare o di orientarsi attorno alle loro posizioni di equilibrio, e della proprietà di emettere dei corpuscoli, elettroni, che circolano negli interstizii esistenti fra atomi neutri e joni positivi. Ora la massa a natura chimica di questi atomi e joni è diversa per i diversi corpi; le forze, che si esercitano fra gli elettroni e gli atomi, variano da un corpo all'altro, ed infine l'energia cinetica media di ciascun corpuscolo varia con la temperatura. Di qui si deduce non potersi presumere che l'entropia della massa, rappresentata dalla molecola-grammo, sia eguale per tutti i corpi semplici, neppure ad una stessa temperatura. Ciò noi possiamo vedere dai numeri della ottava colonna ( $S_0$ ) della tabella, in cui sono dati i valori dell'entropia alla temperatura di 273°. Inoltre noi vediamo che l'andamento dei valori della entropia  $S_0$ , al variare dei coefficienti atomici, risulta meno regolare, ed anzi meno evidente, per la temperatura di 273° che non per quella di fusione. E ciò perchè una stessa temperatura esterna non corrisponde ad uguali condizioni cinetiche interne per i diversi corpi. Invece la temperatura di fusione vi corrisponderebbe per tutti i corpi solidi; sarebbe, secondo Lindemann (<sup>1</sup>), caratterizzata per tutti dalla condizione che a quella temperatura le ampiezze delle oscillazioni degli atomi intorno alla loro posizione di equilibrio diventano dello stesso ordine di grandezza della distanza media fra gli atomi. Possiamo quindi concludere che in generale, ma specialmente nei metalli, costituenti uno stesso gruppo del sistema periodico o gruppi affini, i valori dell'entropia alla temperatura di fusione diminuiscono col crescere dei coefficienti atomici, cioè col diminuire del numero degli atomi nell'unità di massa.

Possiamo arrivare ad un'espressione comprensiva delle relazioni fra l'entropia ed il coefficiente atomico, la distanza interatomica e le caratteristiche del moto vibratorio degli atomi, se mettiamo i risultati precedenti in rapporto con le deduzioni della teoria di Planck e di Einstein sulla energia di rotazione intramolecolare e di oscillazione dell'atomo. Il Lindemann, partendo dal sopraenunciato concetto della condizione caratteristica della temperatura di fusione, arrivò alla seguente espressione della frequenza del moto vibratorio atomico:

$$v = k \sqrt{\frac{T}{mV^{1/3}}}$$

in cui  $K$  è un coefficiente determinato empiricamente,  $T$  la temperatura assoluta di fusione,  $m$  la massa atomica e  $V$  il volume atomico. Il detto radicale, indicando con  $d$  la densità, si può anche porre sotto la forma

$$\frac{T^{1/2} d^{1/3}}{m^{2/3}}$$

(<sup>1</sup>) Berl. Ber. 12, (1910); 13, 22, (1911). Phys. Zeitschr. 11, (1910); 12, (1911).

Di qui si vede che i valori della frequenza per i diversi corpi devono anche diminuire col crescere dei coefficienti atomici: ciò che emerge del resto anche dalla definizione della frequenza.

Se si calcolano i valori  $n$  del detto termine per i diversi corpi, di cui ho dato sopra i valori dell'entropia, si trova, come si vede dai numeri della sesta colonna della tabella precedente, che essi vanno pure diminuendo secondo l'ordine dei coefficienti atomici crescenti.

Nella quinta colonna ( $d$ ) sono indicati i pesi specifici, alcuni calcolati mediante i coefficienti di dilatazione noti, per la temperatura di fusione; altri, i segnati con asterisco, sono quelli determinati direttamente a detta temperatura, e tolti dalle tabelle di Landolt e Boernstein, tranne quelli del Li, Na, K, che sono dovuti a Bernini e Cantoni (1).

Nella settima colonna ( $\frac{S_1}{n}$ ) sono scritti i rapporti fra i valori di  $S_1$  ed i corrispondenti di  $n$ . Essi dimostrano che quel rapporto si può considerare come sufficientemente costante per i corpi costituenti uno stesso gruppo, ed anche gruppi affini, dovendosi fare la solita distinzione fra metalli e metalloidi.

Sotto questo punto di vista i metalli si possono distinguere in tre categorie:

I) categoria costituita dal gruppo dei metalli alcalini, per i quali risulta il valore medio  $\frac{S_1}{n} = 0,36$ ;

II) id. costituita dal 2°, 3°, 4°, 6° e 1ª serie dell'8° gruppo del sistema periodico: medio  $\frac{S_1}{n} = 0,146$ ;

III) id. costituita dal 5°, e 2ª serie dell' 8° gruppo: medio  $\frac{S_1}{n} = 0,10$ .

I metalloidi formano una categoria a parte: medio  $\frac{S_1}{n} = 0,22$ .

Possiamo quindi concludere, da questi risultati e dalla formola di Lindemann, che l'entropia dei corpi solidi semplici alla temperatura di fusione è proporzionale alla frequenza del moto vibratorio atomico. Anche Grüneisen (2) ha dimostrato che l'entropia è una funzione del rapporto fra frequenza e temperatura,  $\frac{\nu}{T}$  conseguenza che venne precisata da S. Ratnowsky (3).

Così noi potremo calcolare la frequenza dell'atomo nei diversi corpi moltiplicando l'entropia per un fattore di proporzionalità, che si ottiene di-

(1) Nuovo Cimento VI, 8, (1914).

(2) Ann. d. Phys., 39, (1912).

(3) Ber. Deuts. Phys. Gesells. 1914.

videndo il coefficiente della formola di Lindemann per il corrispondente valore medio di  $\frac{S_1}{n}$ . A quel coefficiente furono invero dati diversi valori; ho assunto il valore  $2,12 \times 10^{12}$ , che è il più generalmente adottato. In tal modo risultano quattro fattori di proporzionalità, corrispondenti alle quattro categorie, in cui abbiamo diviso i corpi semplici studiati: per la I 6,0; per la II 14,5; per la III 21,2; per la IV 9,6.

Nella tabella seguente si paragonano fra loro i diversi valori di  $\nu \times 10^{-12}$ , per uno stesso corpo, ottenuti con metodi diversi. Nella seconda colonna (E. 1.) sono indicati i valori calcolati da A. Einstein (1) dalla sua prima espressione del calore atomico a volume costante, dedotta applicando agli atomi vibranti di un corpo solido l'ipotesi di Planck sugli oscillatori, considerandoli come oscillatori lineari.

	E		M. L.	N	L	B	G	medio	P
	1	2							
Li . . .	—	—	—	—	—	—	—	—	7.8
Na . . .	—	—	—	—	—	—	—	—	2.9
K . . .	—	—	—	—	—	—	—	—	1.7
Zn . . .	—	—	3.7	3.6	3.1	—	—	3.5	3.5
Cd . . .	—	—	2.7	—	2.1	—	—	2.4	1.8
Hg . . .	—	—	—	—	—	—	—	—	1.0
Al . . .	6.8	6.7	6.8	6.0	5.6	—	7.7	6.6	7.3
Tl . . .	—	—	—	—	—	—	—	—	1.5
Su . . .	—	2.7	—	—	1.8	—	—	2.2	1.4
Pb . . .	—	—	1.2	1.4	1.4	1.7	2.2	1.6	1.4
Sb . . .	—	—	3.1	—	2.3	—	—	2.7	2.6
Bi . . .	1.2	1.8	piccolo	piccolo	1.2	1.5	—	1.1	1.2
Cr . . .	—	—	7.2	7.2	5.9	—	—	6.8	5.6
Fe . . .	—	—	—	—	—	—	8.5	—	5.8
Ni . . .	—	—	—	—	—	—	—	—	5.4
Co . . .	—	—	—	—	—	—	—	—	5.6
Cu . . .	6.6	5.7	5.3	4.9	4.7	4.4	6.7	5.5	6.1
Pd . . .	—	—	—	—	—	—	5.8	—	4.6
Ag . . .	3.3	4.1	3.3	3.3	3.2	3.4	4.3	3.7	4.0
Pt . . .	—	—	3.1	3.1	3.1	3.1	4.8	3.4	2.7
Au . . .	—	—	—	—	—	4.6	3.7	—	1.8
Ph . . .	—	—	—	—	—	—	—	—	2.9
S . . .	—	—	—	5.5	3.0	—	—	—	2.8
I . . .	—	—	—	1.5	1.4	—	—	1.4	1.1

Nella terza colonna (E. 2.) sono scritti i valori calcolati pure da Einstein, mediante un'espressione di  $\nu$ , fondata sulla ipotesi che le forze elastiche, che mantengono gli atomi nella loro posizione di equilibrio, siano

(1) Ann. d. Physik. [4] 22 (1907); 35 (1911). Ved. pure *Rapports et discussions sur la théorie du rayonnement et les « quanta »*, Bruxelles, 1911.

quelle stesse che si oppongono ad una diminuzione di volume del solido compresso, e che siano dovute alle azioni mutue di atomi vicini disposti in una rete cubica (1).

Nella quarta colonna (M. 4.) i valori calcolati da Magnus e Lindemann (2) mediante una loro espressione del calore atomico a pressione costante, che non è altro che un'estensione di quella di Einstein, coll'aggiunta di un termine, proporzionale a  $T^{3/2}$ , determinato empiricamente.

Nella quinta colonna (N.) i valori calcolati da Nernst (3) colla formola trovata empiricamente da Nernst e Lindemann (4) per il calore atomico a volume costante, la quale completa quella di Einstein, inquantochè è fondata sull'ipotesi che un solido si comporti come un miscuglio di oscillatori, di cui una metà possiede una frequenza  $\nu$ , e l'altra metà la frequenza  $\frac{\nu}{2}$ .

Nella sesta colonna (L.) i valori calcolati con la formola originale di Lindemann (5), e col coefficiente  $2,06 \times 10^{12}$ .

Nella settima colonna (B.) i valori calcolati da Bernouilli (6) mediante la sua espressione del coefficiente di temperatura dello effetto Volta nei metalli in funzione della frequenza  $\nu$ .

Nella ottava colonna (G.) i valori calcolati da Grüneisen (7), mediante una sua espressione della frequenza, dedotta dal rapporto-limite fra il calore atomico ed il coefficiente di dilatazione. Questi valori sono tutti sensibilmente più alti degli altri per uno stesso corpo, ciò dipendendo dalla grandezza dei fattori numerici introdotti e dalle ipotesi, più o meno conformi alla realtà, fatte sulla costanza di certi coefficienti.

Nella nona colonna (medii) i valori medii calcolati mediante i precedenti; e nell'ultima colonna i valori da me calcolati dall'espressione  $\nu \times 10^{-12} = \alpha S_1$ , coi valori di  $\alpha$ , corrispondenti alle diverse categorie dei corpi semplici, sopraindicati.

Come si vede dalle due ultime colonne, i valori da me calcolati della frequenza mediante l'entropia alla temperatura di fusione, presentano una soddisfacente concordanza coi valori medii, se si considerano le differenze, talora molto grandi, che si riscontrano fra valori singoli per uno stesso corpo.

Due divergenze soltanto sono notevoli: l'una per platino e oro, e l'altra per lo zolfo. Quanto alla differenza fra i valori di Bernouilli e di Grüneisen

(1) Ann. d. Physik. 34 (1911).

(2) Zeitschr. f. Elektrochemie 16 (1910).

(3) Ivi, 17 (1911); Ann. d. Physik. 36 (1911).

(4) Sitzungsber. preuss. Akad. d. Wiss. (1911), pag. 494.

(5) Phys. Zeitschr. 11 (1910).

(6) Zeitschr. f. Elektrochemie 17 (1911).

(7) loc. cit.

per Pt e Au ed il mio, faccio notare, che mentre per tutti i gruppi di metalli i valori di  $\nu$  dei diversi autori confermano quanto ho detto sopra (cioè che le frequenze vanno diminuendo col crescere dei coefficienti atomici), discordano soltanto da tale regola i valori di Bernouilli e di Grüneisen per Pt e Au. Sembra, poi, che dall'espressione di Bernouilli si possa giungere a risultati molto differenti, poichè il valore di  $\nu$ , da lui dato per l'argento, è il medio dei tre, 4,2-4,3-1,8, di cui il terzo, molto discordante dai due primi. Inoltre, come già si osservò sopra, l'espressione di Grüneisen da valori piuttosto alti. Non è però da escludersi che anche i miei valori per Pt, e Au, siano piuttosto bassi, in causa dei limiti alquanto estesi della estrapolazione, che dovetti fare per dedurre i calori specifici alle temperature più alte.

Quanto alla differenza notevole, per lo zolfo, fra i valori di Lindemann e mio e quello di Nernst, osservo che per conciliare le divergenze, che si osservano fra i risultati sperimentali e quelli della teoria cinetica dei calori specifici, lo zolfo rombico e la grafite si devono considerare come poliatomici, e nelle formole di Einstein e di Nernst e Lindemann si devono introdurre, invece di una sola, due frequenze. Anche per il valore dell'entropia si potrebbe far rientrare lo zolfo nell'ordine degli altri elementi, supponendo che ad esso spetti un coefficiente atomico doppio, cioè 64.14. Se noi dividiamo per metà il valore di Nernst, otteniamo  $\nu = 2,75 \times 10^{12}$ , valore molto prossimo ai nostri. Questi riceverebbero poi ancora conferma da quelli ottenuti da Lindemann <sup>(1)</sup> mediante un'espressione fondata su considerazioni dello stesso ordine di quelle, che lo condussero alla formola più volte accennate, ma in cui è introdotta l'espressione della distanza fra le superficie di due atomi vicini in funzione della costante dielettrica. Da due valori di questa dedusse i due valori  $1,55 \times 10^{+12}$  e  $3,40 \times 10^{12}$ , medio  $2,27 \cdot 10^{12}$ , valori che si avvicinano ai nostri.

Chimica generale. — *Influenza esercitata dai sali neutri sull'equilibrio chimico.* Nota di G. POMA e di G. ALBONICO, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

(<sup>1</sup>) loc. cit.