

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

toria delle costanti dell'una o dell'altra colonna. In questa seconda tabella raccogliamo le  $\Sigma vC$  con le costanti di equilibrio corrispondenti calcolate e trovate.

EQUILIBRIO	$\Sigma vC$ dalle for. (1) e (2)	K calc.	$\Sigma vC$ dal rapp. di Trouton	K calc.	$\Sigma vC$ dal rapp. di Trout. cor.	K calc.	K trov.
Ale. isoprop., benzolo,							
cicloesano, acetone .	3,67	21,13	1,94	0,394	1,057	0,0515	0,23
Ale. isoprop., dietilchet.,		38,3	} <sup>(1)</sup> 0,16	3,26	} <sup>(1)</sup> 0,012	2,30	} <sup>(1)</sup> 3,45
dietilcarb., acetone . .	1,23	30,4		2,59		1,84	

Da un confronto dei vari valori di K, appare subito come il calcolo di questi in base a  $\Sigma vC$  ricavata dalle formule (1) e (2) porti a risultati discordanti da quelli sperimentali. Anche in questo caso <sup>(2)</sup> gli errori dovuti all'esperienza non sembrano poter esser causa di discordanze così notevoli. Queste divengono assai più piccole quando le  $\Sigma vC$  si calcolano in base al rapporto di Trouton, o in base all'equazione in funzione della temperatura assoluta di ebollizione.

Queste nostre osservazioni ci confermano nell'idea che il calcolo delle costanti chimiche non permetta colle formule finora proposte di giungere a risultati molto precisi, massime quando si tratti di processi a bassa tonalità termica.

**Chimica-fisica. — *Sopra alcune nuove relazioni che servono a calcolare la frequenza nel moto vibratorio molecolare dei solidi.***  
Nota del prof. STEFANO PAGLIANI, presentata dal Corrispondente L. BALBIANO.

In una Nota precedente <sup>(3)</sup> ho dimostrato come si possa calcolare la frequenza nel moto vibratorio molecolare di un elemento allo stato solido mediante il valore dell'entropia alla sua temperatura di fusione, ed ho calcolato i valori di  $\nu$  per 26 corpi semplici.

Si potrà quindi, mediante le relazioni ed i coefficienti indicati nella detta Nota, dedurre  $\nu$  per corpi, di cui ho calcolata l'entropia, ma non si hanno i dati sperimentali richiesti dalla formola di Lindemann

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

<sup>(1)</sup> Le coppie di questi valori si ottengono a seconda che si consideri l'effetto termico = - 0,7, oppure = - 0,5.

<sup>(2)</sup> Nuovo Cimento, loc. cit.

<sup>(3)</sup> Questi Rendiconti, pag. 835.

Così, applicando il coefficiente dei metalloidi, si ottiene per il cloro  $\nu = 1,6 \times 10^{12}$  e per il bromo  $\nu = 1,1 \times 10^{12}$ .

I valori da me calcolati per il cloro  $1,6 \times 10^{12}$  e per il potassio  $1,7 \times 10^{12}$  trovano una prima conferma in quello dell'argo, per il quale O. Sackur (1) avrebbe calcolato il valore  $1,3 \times 10^{12}$ . D'altra parte Ramsay e Travers dimostrarono doversi collocare l'argo fra Cl e K nel sistema periodico. Difatti abbiamo:

Cloro . . . .	$m = 35,46$	$\nu = 1,6 \times 10^{12}$
Argo . . . .	39,88	$1,3 \times 10^{12}$
Potassio . . . .	39,1	$1,7 \times 10^{12}$

Confrontando le frequenze dei componenti di un composto binario con quella di questo, ho trovato che per composti binari di analoga costituzione come KCl, KBr, NaCl, KI, il rapporto fra la frequenza del composto e la somma delle frequenze specifiche dei componenti è pressochè costante, cosicchè si può calcolare la frequenza di un composto binario moltiplicando per  $\frac{4}{3}$  la somma delle frequenze dei suoi componenti.

Ho potuto verificare detta relazione valendomi dei valori delle frequenze dei detti quattro sali, le sole state finora determinate direttamente mediante misure ottiche. Sono quelli stessi valori, che hanno servito al Nernst per la verifica della formola dei calori specifici di Nernst e Lindemann, in cui ha trovato in generale valori così concordanti da non lasciar dubbio sulla identità completa delle frequenze termiche e ottiche (2).

Rubens e Hollnagel (3) trovarono per il cloruro di potassio due valori delle lunghezze d'onda dei raggi residui, cui corrispondono i due valori di  $\nu \times 10^{-12}$ : 4,78 e 4,18 medio 4,48. Dai miei valori delle frequenze  $1,7 \times 10^{12}$  per il K, e  $1,6 \times 10^{12}$  per il Cl, si calcola colla suenunciata relazione per KCl  $\nu = 4,4 \times 10^{12}$ , risultato quasi coincidente con quello determinato direttamente. Colla suddetta formola di Lindemann (4), assumendo il coefficiente  $k = 4,23 \times 10^{12}$ , quale risultò dalle misure ottiche per la silvina, si calcolerebbe  $4,7 \times 10^{12}$ , coll'altra, contenente la costante dielettrica  $5,3 \times 10^{12}$ .

Così pure Rubens e Hollnagel ottennero per il bromuro di potassio il valor medio:  $3,6 \times 10^{12}$ . Dai miei valori  $1,7 \times 10^{12}$  per K e  $1,1 \times 10^{12}$  per Br si calcola per KBr:  $3,7 \times 10^{12}$ ; valore pure quasi coincidente con quello trovato sperimentalmente. Colla prima formola di Lindemann si calcolerebbe  $3,5 \times 10^{12}$ .

(1) Ann. d. Physik, 40 (1913).

(2) W. Nernst, *Application de la théorie des quanta à divers problèmes physico-chimiques*. Nei *Rapports et Discussions* di Bruxelles (1911).

(3) Phil. Mag. Mai (1910). Sitzungsber. Preuss. Akad., 26 (1910).

(4) Physik. Zeits., 11 (1910).

Per il joduro di potassio colle misure ottiche si è trovato:  $\nu = 3,10 \times 10^{12}$ . Dai miei valori  $1,7 \times 10^{12}$  per il K, e  $1,1 \times 10^{12}$  per il J, si calcola per KI  $3,7 \times 10^{12}$ , valore pure concordante con quello trovato.

Per il cloruro di sodio le stesse misure ottiche hanno dato i due valori  $5,4 \times 10^{12}$  e  $6,3 \times 10^{12}$ , medio  $5,9 \times 10^{12}$ . Dai miei valori  $2,9 \times 10^{12}$  per il Na e  $1,6 \times 10^{12}$  per il Cl, si calcola per NaCl  $6,1 \times 10^{12}$ , valore concordante col medio trovato.

Colla prima delle formole di Lindemann si calcolerebbe  $6,0 \times 10^{12}$ , colla seconda  $9,7 \times 10^{12}$ .

L'accordo fra i valori calcolati e quelli sperimentali è così soddisfacente che non si può considerare come dovuto soltanto al caso. Potremo quindi usare, almeno per i sali aloidi, la seguente espressione per calcolare la frequenza  $\nu$  di un composto binario mediante le frequenze dei componenti  $\nu_1$  e  $\nu_2$ :

$$\frac{\nu}{\nu_1 + \nu_2} = \frac{4}{3}.$$

Credo interessante far notare che la somma delle due frequenze  $\nu_1$  e  $\nu_2$  dei componenti risulta così essere la media aritmetica fra la frequenza del composto e quella che ne differisce di un'ottava.

Secondo il Nernst si dovrebbe ammettere in KCl ed in NaCl la stessa frequenza per l'atomo metallico e per l'atomo alogeno, e cioè ugual frequenza per Na, K e Cl. In realtà solo le frequenze specifiche di K e Cl si possono considerare come uguali. Si verifica piuttosto che il rapporto fra il valore medio delle frequenze specifiche dei componenti e la frequenza del composto, in ciascuno dei sali omologhi KCl, KBr, KI, NaCl è pressochè costante, ed uguale al rapporto medio  $\frac{S_1}{n}$  per i metalli alcalini.

Non si possono stabilire dei raffronti per altri composti posti perchè mancano i dati sperimentali, nè posso farlo per i sali, per i quali Nernst ha verificato le formole dei calori specifici, poichè, come egli stesso afferma (<sup>1</sup>), per i corpi composti e specialmente per quelli polimeri le formole da lui impiegate per il calcolo, come anche quelle di Pollitzer, devono essere considerate soltanto come formole di interpolazione; e le frequenze, che in esse sono assunte, non hanno significato fisico. Per talune sostanze poi, come i cloruri e ioduri di argento, di piombo, è stato necessario introdurre più frequenze.

Potremo confrontare i valori medii dai calcolati dalle diverse espressioni date nella Nota precedente, con quelli assunti dal Nernst per i metalli nella sua verifica della formola di Nernst e Lindemann, supponendo

(<sup>1</sup>) Ann. d. Physik., 36 (1911).

come fa l'Einstein <sup>(1)</sup>, che il vero valore della frequenza specifica di un corpo sia dato dalla media aritmetica dei valori della frequenza dedotta dalla formola di Nernst e Lindemann e di quella che ne differisce di un'ottava, cioè da  $\frac{\nu + \nu/2}{2}$ . Il raffronto è fatto nello specchietto seguente:

	$\nu \times 10^{-12}$ dalla formola di N. L.	$2/3 \nu \times 10^{-12}$	medio
Ag . . . . .	4,5	3,4	3,6
Al . . . . .	8,3	6,3	6,7
Cu . . . . .	6,6	5,0	5,5
Pb . . . . .	1,9	1,4	1,5
J . . . . .	2,0	1,5	1,3
Zn . . . . .	4,8	3,6	3,5

Aggiungiamo che Einstein, mediante la sua espressione della frequenza in funzione del coefficiente atomico, della densità e del coefficiente di compressibilità, ha calcolato per la frequenza del rame  $\nu = 5,7 \times 10^{12}$ , concordante col suddetto valore medio.

Come si vede abbiamo un accordo soddisfacente fra i valori delle ultime due colonne.

Il Nernst poi nello stabilire le frequenze da assumere fece talune ipotesi solo in parte confermate dai valori delle frequenze, sopra ottenuti. Così nel HgCl suppone che le frequenze dei due atomi siano molto differenti; ciò non è confermato dai valori delle frequenze di Hg e di Cl, che stanno nel rapporto  $\frac{1,0}{1,6}$ . Suppone invece che il jone mercurio oscilli presso a poco come l'atomo di piombo, ed il jone cloro come l'atomo di rame; inverso abbiamo per i due primi corpi il rapporto fra le frequenze  $\frac{1,0}{1,4}$ , poco differente dall'unità, ed invece per gli altri due  $\frac{1,6}{6,1}$ , molto differente dalla unità.

Del resto risulta che in generale l'applicazione delle formole di Einstein e di Nernst e Lindemann è alquanto arbitraria. Difatti Nernst e Lindemann stessi <sup>(2)</sup>, volendo venire a qualche conclusione sulla costituzione dei corpi solidi, li distinguono in due categorie; quelli i cui calori atomici si possono calcolare bene colla loro formola o anche meglio con quella di Debye <sup>(3)</sup>, e quelli per i quali si deve applicare una somma di espressioni di quella forma, ma con diversi valori della frequenza, in modo che si verifichi la

<sup>(1)</sup> Ivi, 35 (1911).

<sup>(2)</sup> Sitzungsber. Preuss. Akad., 1912, pag. 1160.

<sup>(3)</sup> Ann. d. Phys., 39 (1912).

condizione che ad alte temperature sia soddisfatta la legge di Dulong e Petit. Nella prima categoria entrerebbero i corpi semplici, i metalli specialmente, ma anche il carbonio allo stato di diamante; nella seconda i metalloidi, come zolfo ed il carbonio allo stato di grafite, ed i corpi composti. Per cui si ammette che nel primo caso si abbia a fare con corpi monoatomici, nel secondo con corpi poliatomici.

La stessa formola di Debye è fondata sopra un concetto, che differisce da quello originale di Einstein in ciò che, invece di un unico numero di vibrazioni dell'atomo, si ammette tutto uno spettro di vibrazioni specifiche, il quale però è costituito da un numero finito di linee. Ma anche l'Einstein<sup>(1)</sup> venne nel concetto che le oscillazioni termiche degli atomi siano molto lungi dall'essere monocromatiche.

Nelle premesse della teoria del Debye entra una sola costante necessaria; la frequenza limite  $\nu_m$ , la quale entra nella definizione di una temperatura caratteristica  $\theta$ , rilegata col calore specifico di ciascun corpo dalla legge seguente. Se si considera la temperatura  $T$  come un multiplo della detta temperatura caratteristica  $\theta$ , il calore specifico per tutti i corpi monoatomici è una funzione universale del rapporto  $\frac{T}{\theta}$ . La detta temperatura

caratteristica sarebbe definita da  $\theta = \frac{h}{k} \nu_m = \beta \nu_m$ , in cui, secondo Paschen-Gerlach

$h$ , quanto di azione =  $7,10 \times 10^{-27}$  erg sec.

$k$ , costante di Boltzmann =  $1,47 \times 10^{-16}$  erg.

e quindi  $\beta = 4,83 \times 10^{-11}$ .

S. Ratnowsky<sup>(2)</sup>, appoggiandosi sulla detta teoria giunse per via analitica alla conseguenza che l'entropia è una funzione universale del rapporto  $\frac{\theta}{T}$  ossia di  $\frac{\nu_m}{T}$ .

Ora se si confronta il valore di  $\nu_m$  per ciascuno dei 16 metalli, per i quali Debye e Ratnowsky hanno dato la temperatura  $\theta$ , col valore di  $\nu$ , medio dei valori dedotti dalle diverse espressioni, indicate nella mia precedente Nota, nelle quali si ammetteva una sola frequenza od al più due frequenze, differenti fra loro di un'ottava, si trova che il rapporto  $\frac{\nu_m}{\nu}$  non è costante per tutti i corpi. Però per metalli affini si trovano valori molto prossimi. Così per Fe, Ni, 1,65 e 1,66; per Na e K 1,38 e 1,47; per Cu, Ag, Au rispettivamente 1,23, 1,22, 1,26, e medio dei 16 rapporti, 1,34. Cosicché, se non si tratta di un caso,  $\nu_m = \frac{1}{3} \nu$ . Cosicché, siccome da  $\theta = 76$

(<sup>1</sup>) *Rapports et discussions*, Bruxelles, 1911.

(<sup>2</sup>) *Ber. Deuts. Phys. Gesells.*, 1914.

per il rubidio si deduce  $\nu_m = 1,5$ , così ne risulta  $\nu = 1,0$ , valore che sta in ordine cogli altri dei metalli alcalini, essendo per Rb,  $m = 85,4$ .

Infine nel dedurre il calore atomico a pressione costante da quello a volume costante, come nella formola di Magnus e Lindemann, si introduce un coefficiente della temperatura determinato, empiricamente, che rende anche più arbitraria l'applicazione delle formole relative.

Quindi anche piuttosto arbitraria si presenta l'applicazione delle formole, nelle quali la frequenza nei corpi composti si deduce dalla relazione indicata da Lindemann (1), che la frequenza di un elemento in una combinazione si possa calcolare coll'espressione  $\nu_1 = \nu_2 \sqrt{\frac{T_1}{T_2}}$ , dove  $\nu_2$  è la frequenza nota sia allo stato elementare, sia in un'altra combinazione, e  $T_1$  e  $T_2$  sarebbero le temperature di fusione dello elemento libero e dell'uno o dell'altro composto. A tale proposito faccio notare che la espressione data dal Planck (2), della entropia di un corpo solido, la quale conduce alla stessa conseguenza, cui sono sopra arrivato, che cioè l'entropia varia nei diversi corpi nello stesso senso che la frequenza, è fondata sulla ipotesi, ammessa dalla teoria di Einstein, che la frequenza delle vibrazioni degli atomi di un solido sia indipendente dalla temperatura e dal volume, e che la loro energia sia un multiplo intero di un quanto elementare di energia, come si è già sopra accennato. D'altra parte il principio stesso, su cui è fondata la espressione fondamentale del Lindemann, porta ad ammettere che esso non sia applicabile a rigore che ad una sola temperatura, quella di fusione del corpo, caratterizzata dalla condizione che le ampiezze di oscillazione degli atomi raggiungano l'ordine di grandezza delle distanze interatomiche.

L. Rolla (3) ha tentato di applicare la suddetta relazione fra le frequenze e le temperature di fusione per calcolare approssimativamente la affinità del zolfo per alcuni metalli, però ha dovuto introdurre una frequenza atomica media per lo zolfo del tutto arbitraria:  $8,8 \times 10^{12}$ ; che corrisponderebbe ad una molecola triatomica, stando alla frequenza specifica, sopra trovata per l'atomo di zolfo. Ora tutti i risultati sperimentali ed anche i recenti studi di Beckmann (4) tendono a dimostrare che le molecole poliatomiche di zolfo contengono sempre un numero pari di atomi di zolfo, per qualunque intervallo di temperatura.

Si può d'altronde dimostrare che anche per i composti la frequenza del moto vibratorio molecolare è proporzionale alla entropia dell'unità di massa

(1) Discussione sul Rapporto di Nernst, loc. cit.

(2) Planck, *Wärmestrahlung-Vorles. über Thermodynamik*, 1911; O. Sackur, *Lehrbuch der Thermochemie u. Thermodynamik*, 1912.

(3) Gazz. Chim. ital., 43 (1913); *I Quanti di energia ed il principio di Nernst*. Pisa, 1914.

(4) Sitzungsber. Preuss. Akad., 1913, pag. 886.

alla temperatura di fusione, e che il coefficiente di proporzionalità per sali omologhi, come KCl, KBr, NaCl si può considerare come costante e si può dedurre analogamente a quanto abbiamo fatto per i corpi semplici, mediante il rapporto  $\frac{S_1}{n}$  ed il coefficiente della formola di Lindemann per detti sali. Esponiamo nello specchio seguente i dati sperimentali introdotti nei calcoli ed i risultati ottenuti.

	M	T <sub>1</sub>	d	S <sub>1</sub>	n	$\frac{S_1}{n}$
NaCl	58,4	1077	2,170	0,687	1,43	0,48
KCl	74,5	1045	1,984	0,493	1,12	0,44
KBr	119,0	1023	2,756	0,340	0,84	0,41

Vediamo subito come anche per questi sali tanto i valori dell'entropia, quanto quelli del termine  $n$ , vanno diminuendo col crescere dei coefficienti molecolari, mentre il rapporto  $\frac{S_1}{n}$  è pressochè costante, e si può assumere il valor medio 0,44. Ora Lindemann, come si è già accennato sopra, partendo dalla frequenza specifica della silvina, dedotta dalle misure ottiche di Rubens e Hollnagel, trovò per il coefficiente della sua nota formola  $4,23 \times 10^{12}$  per i detti sali. Adottando questo coefficiente si ottiene come fattore di proporzionalità nella mia relazione  $\nu = \alpha S_1$  il valore  $\alpha = 9,6 \times 10^{12}$ .

Nello specchio seguente sono posti a confronto i valori di  $\nu \times 10^{-12}$ , dedotti dalle misure ottiche di Rubens e Hollnagel, quelli calcolati colla formola di Lindemann  $\nu = 4,23 \cdot 10^{12} \sqrt{\frac{Tf}{MV^{2/3}}}$ , quelli assunti nella verifica della formola dei calori specifici di Nernst e Lindemann, e quelli dedotti dalle mie espressioni:

1) $\frac{\nu}{\nu_1 + \nu_2} = \frac{4}{3}$	e	2) $\nu = 9,6 \times 10^{12} S_1$
R. H.	L.	N. L.      P.
NaCl . . . . .	5,9	6,0      5,9 $\frac{1}{6,1}$ $\frac{2}{6,6}$
KCl . . . . .	4,5	4,7      4,4      4,4      4,8
KBr . . . . .	3,6	3,5      3,6      3,7      3,3

Anche per questi sali, come per i corpi semplici, si verifica la relazione che i valori della frequenza vanno diminuendo col crescere del coefficiente molecolare, come per l'entropia. Si fa notare che il coefficiente di proporzionalità nella relazione fra frequenza ed entropia è uguale a quello trovato per gli alogeni. Si osserva una buona concordanza anche fra i valori della frequenza, calcolati mediante l'entropia, e quelli determinati direttamente colle misure ottiche.

I risultati esposti in questa e nella precedente mia Nota mi sembrano presentare il particolare interesse di far intravedere delle nuove relazioni fra la teoria atomistica e la termodinamica classica da una parte, e la moderna teoria cinetica dei calori specifici e ipotesi dei quanti d'energia dall'altra.