

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI  
ANNO CCCXV.

1918

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXVII.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI  
PROPRIETÀ DEL DOTT. PIO BEFANI

1918

Chimica fisica. — *Sul punto di trasformazione fra modificazioni reversibili.* Nota del Socio C. VIOLA (<sup>1</sup>).

Ogni fenomeno naturale è capace, nelle condizioni migliori di utilizzazione possibile, di fornire una quantità determinata di lavoro; viceversa somministrando la stessa quantità di lavoro è possibile produrre lo stesso fenomeno inverso. Siffatto processo è reversibile.

Se il fenomeno naturale si effettua col passaggio di una quantità di calore  $Q$  dalla temperatura assoluta  $T$  alla temperatura assoluta  $T - t$ , col salto termico  $t$ , il massimo lavoro che esso può fornire, è dato da

$$(1) \quad a = \frac{Q}{T} t$$

essendo  $a$  e  $Q$  espresse nella stessa unità.

Il fenomeno naturale che vogliamo considerare, consiste nella trasformazione dallo stato amorfo allo stato cristallino o viceversa, ovvero più generale da una modificazione cristallina ad un'altra modificazione cristallina. In questo caso  $Q$  il calore latente relativo alla trasformazione in esame, che avvenga alla temperatura assoluta  $T$ , vale a dire il calore che può liberamente cadere dal sistema di modificazioni cristalline o fasi in contatto, al serbatoio termico, col quale esso si trova in comunicazione. Dato a  $Q$  questo significato, è naturale che  $T$  rappresenta il punto di trasformazione, ove le fasi considerate possono coesistere in intimo contatto. Il problema acquista importanza, quando si domandi se  $Q$  e  $T$  siano costanti dipendenti dallo stato iniziale e dallo stato finale. In quanto al calore di trasformazione  $Q$ , il problema è risolvibile con un tratto di penna; poichè se  $Q$  non fosse sempre il medesimo per una data pressione, ma dipendesse dalla via percorsa per ottenere la fine del processo, si avrebbe produzione di energia dal nulla in quanto che si potrebbe far eseguire il processo dapprima in un senso e poi nel senso opposto, seguendo vie diverse.

Ma in quanto al punto di trasformazione  $T$  è lecito ammettere *a priori* che la trasformazione in un senso o nel senso opposto avvenga entro due limiti. La questione, non nuova, ha dato motivo di varie discussioni, diverse obiezioni e molteplici controversie, a cui gli studiosi assoceranno sempre le autorità di Tammann e Lehmann.

(<sup>1</sup>) Pervenuta all'Accademia il 29 agosto 1918.

Il calore latente e il punto di trasformazione sono due dati, che si collegano con l'equilibrio stabile del sistema fra le varie modificazioni in contatto, retto dalla legge di Gibb sulle fasi. E giacchè l'equilibrio stabile del sistema entra come fattore principale nel nostro problema insieme con la legge di Gibb, si presenta naturalmente la necessità di fare distinzione fra modificazioni reversibili (enantiotrope) e modificazioni irreversibili (monotrope). Le prime posseggono domini di stabilità e sono perciò contemplate dalla legge di Gibb, e trovandosi allo stato cristallino, seguono la legge di Curie, o, ciò che vale lo stesso, la legge di Haüy, essendo queste due ultime di eguale contenuto. Le modificazioni irreversibili all'incontro non hanno domini di stabilità, e non sono perciò elementi, che possano essere introdotte nella legge di Gibb; e non danno luogo a cristallizzazioni normali, salvo rare eccezioni.

Ma nondimeno benchè le modificazioni irreversibili non abbiano domini di stabilità, esse tuttavia possono coesistere insieme un tempo più o meno lungo. Si hanno numerosi esempi, che confermano queste anomalie. Così il diamante può coesistere con la grafite, la marcasite con la pirite, la pseudobrucite con la brucite, le due modificazioni del biossido titanico, anatasio e Brockite, vari silicati fra di loro e molti altri. Vi sono anzi modificazioni reversibili, che possono coesistere insieme fuori del loro rispettivo dominio di stabilità, in una breve o larga regione, senza punto alterarsi come p. es. il rutilo con Anatasio e la Brockite. Lehmann di fronte a questi fatti credette di salvare il principio teorico del punto di trasformazione, osservando che l'inerzia è causa di ritardo, l'attrito interno ostacola il processo, premesso pure che il contatto fra le singole modificazioni sia intimo, e che sia piccolissimo il salto termico  $t$ , per modo che cause di perturbazione siano escluse. Ma queste oziose osservazioni di Lehmann non sono una dimostrazione. Esse potrebbero avere un peso nel problema, ove si trattasse non di dimostrarlo, ma di creare un riparo per salvare la legge della costanza del punto di trasformazione. Mi pare ci sia qui una lacuna, che si potrebbe colmare; mi sono accinto a questo compito, che spero di avere risoluto, come il lettore potrà giudicare leggendo questa Nota.

Poniamo il problema in questi termini. Sono date due modificazioni I e II reversibili trovantesi in contatto in equilibrio stabile alla temperatura  $T$  e a pressione data. Si domanda se esse possono coesistere ad una temperatura diversa di  $T$ . La modificazione I subisca un aumento a spese della modificazione II con sottrazione di calore, che vogliamo sia  $Q$ , da immagazzinarsi nel serbatoio termico, col quale il sistema delle due modificazioni si trova in contatto. Posto ciò, che diremo processo diretto, l'aumento della modificazione I cristallizzata si effettua secondo la legge di Curie. L'aumento in volume sia  $v$ . Il nuovo cristallo che vi si forma di volume  $v$ , sia circuito da  $n$  facce  $1, 2, 3, \dots, n$ , aventi le rispettive aree  $s_1, s_2, \dots, s_n$ ,

e le tensioni superficiali corrispondenti  $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \dots, \alpha_n$ ; le loro distanze perpendicolari da un'origine  $O$  siano rispettivamente  $p_1, p_2, p_3, \dots, p_n$ . Avremo in primo luogo le relazioni di Curie:

$$(2) \quad \frac{p_1}{\alpha_1} = \frac{p_2}{\alpha_2} = \frac{p_3}{\alpha_3} = \dots = \frac{p_n}{\alpha_n} = M \text{ (costante),}$$

il che equivale ad esprimere essere minima la tensione superficiale del cristallo, che diremo  $E_m$ :

$$(3) \quad E_m = \alpha_1 s_1 + \alpha_2 s_2 + \alpha_3 s_3 + \dots + \alpha_n s_n \text{ (}^1\text{);}$$

e poichè il volume dell'accrescimento totale del cristallo è

$$v = \frac{1}{3} \{ p_1 s_1 + p_2 s_2 + p_3 s_3 + \dots + p_n s_n \},$$

avremo come condizione di equilibrio o di accrescimento reversibile:

$$(4) \quad v = \frac{M}{3} \{ \alpha_1 s_1 + \alpha_2 s_2 + \alpha_3 s_3 + \dots + \alpha_n s_n \} = \frac{M}{3} E_m$$

ovvero:

$$(5) \quad E_m = \frac{3v}{M};$$

espressione equivalente alla legge di Curie.

D'altra parte il processo avviene con la caduta della quantità di calore  $Q$  dalla temperatura  $T$  avente il sistema in esame, alla temperatura  $T-t$  avente il serbatoio, col quale il sistema è collegato. Questo numero di calorie  $Q$  è capace di fornire la massima quantità di lavoro  $a$  dato dalla relazione

$$(1) \quad a = \frac{Q}{T} t.$$

Posto non esservi motivi di dispersione, questa quantità di energia si ritroverà integralmente nel sistema in forma di energia superficiale  $E_m$ , che abbiamo sopra dato. Possiamo dunque stabilire l'eguaglianza

$$a = E_m = \frac{3v}{M} = \frac{Q}{T} t,$$

ossia

$$(6) \quad \frac{Q}{T} = \frac{3}{M} \cdot \frac{v}{t}.$$

(<sup>1</sup>) C. Viola, *Sulle leggi di Gibb, Curie e Haüy relative ai cristalli*, R. Accademia dei Lincei, Rendiconti II, 1916; Id., *Sulle leggi di Curie e Haüy*, R. Accad. dei Lincei, Rend. II, 1918; Id., *Sur la loi de Curie*, C. R. de l'Académie des sciences, Paris, 1918; Id., *Sur les lois de Curie et de Haüy*, C. R. de l'Académie des sciences, Paris, 1918.

Si noti che  $M$  è una costante dipendente dal sistema cristallino, ossia dalla figura normale del cristallo, che, come sappiamo, è definita in base all'accrescimento del cristallo secondo la legge di Curie. Il volume  $v$  del cristallo è noto, poichè sono noti o determinabili il peso e la densità; il salto termico  $t$  può essere misurato in ogni istante. Il rapporto  $\frac{v}{t}$  è dunque conosciuto, ed è una quantità costante in un dato tempo. Da qui risulta che anche il rapporto  $\frac{Q}{T}$  è determinabile ed è unico e costante, premesso che l'esperienza sia stata eseguita a pressione data. Il calore  $Q$  impiegato in questo processo riferito all'unità di volume o di peso è il calore di trasformazione, che come abbiamo testè veduto [equazione (6)], è una costante e determinabile, data che ne sia la pressione esterna, sotto il cui regime la trasformazione si compie. Con ciò è dimostrato che essendo  $Q$  dipendente solo dallo stato iniziale e dallo stato finale del processo, la trasformazione deve prodursi ad una unica temperatura  $T$ , che è precisamente il punto di trasformazione.

Possiamo anche seguire un'altra via per arrivare allo stesso risultato. Supponiamo di dare alla temperatura  $T$  un brusco aumento  $dT$ , in guisa che il salto termico  $t$  rimanga lo stesso. Allora però sotto il regime della temperatura  $T + dT = T'$ , bruscamente aumentata, la cristallizzazione non potrà seguire la legge di Curie, e perciò la tensione superficiale  $E$ , che ne risulterà sarà maggiore della minima  $E_m$ , sicchè si dovrà avere, in luogo della (5), la seguente:

$$(7) \quad E > \frac{3}{M} v.$$

D'altra parte la quantità di calore che passerà dal sistema al serbatoio, sarà ancora  $Q$ , essendo gli stessi gli stati iniziale e finale. Il lavoro massimo che  $Q$  sarà capace di fornire è pertanto

$$(1)_a \quad a' = \frac{Q}{T'} t.$$

Esclusa ogni dispersione di energia, avremo come dianzi

$$(8) \quad E = a',$$

e quindi

$$\frac{3v}{M} < \frac{Q}{T'} t,$$

ovvero

$$(9) \quad \frac{Q}{T'} > \frac{3}{M} \frac{v}{t}.$$

e dal confronto con la (6)

$$(10) \quad \frac{Q}{T'} > \frac{Q}{T} \quad \text{ovvero} \quad T > T'.$$

Quest'ultimo risultato è impossibile poichè è stato supposto  $T < T'$ .

La stessa cosa risulterebbe se alla temperatura  $T$  fosse stata applicata una brusca diminuzione.

Il sistema in esame consistente nel contatto di due modificazioni cristalline può dunque tenersi in equilibrio unicamente alla temperatura  $T$  per data pressione, ed essa è il punto di trasformazione.

In conclusione. *Ovunque un processo si effettua in forma di reversibilità e la cristallizzazione avviene e deve avvenire secondo la legge di Curie, ossia ovunque fra due modificazioni in contatto si crea una tensione superficiale minima, ivi deve sempre esistere un punto di trasformazione; e viceversa ovunque esiste un punto di trasformazione fra due modificazioni, ivi la tensione superficiale è minima;*

*punto di trasformazione e tensione superficiale minima sono due momenti del processo collegati intimamente fra loro.*

Si presenta qui però la necessità di fare una breve osservazione. Finora si è considerato il processo che abbiamo chiamato diretto, vale a dire col passaggio di calore dal sistema al serbatoio e quindi con l'accrescimento della modificazione I a spese della modificazione II. La quantità di calore tolto al sistema è  $Q$ , quella versata al serbatoio è  $Q - a$ ; il calore rimasto per istrada di grandezza massima

$$a = \frac{Q}{T} t$$

è andata ad aumentare la tensione superficiale, il cui minimo valore è  $E_m$ .

Invertiamo ora il processo, e vediamo che cosa può accadere; poniamo il sistema con un serbatoio termico avente la temperatura  $T + t$ , e allora il calore percorrerà la via inversa. Il calore tolto al serbatoio sia  $Q - a$ , quello immesso nel sistema è  $Q$ , la differenza  $a$  di calore la cui espressione è

$$a = \frac{Q}{T} t$$

tolto per istrada dalle due modificazioni, con cui il serbatoio si trova in contatto, è identico alla diminuzione dell'energia superficiale, il cui minimo valore è  $E_m$ . La modificazione II aumenterà a spese della modificazione I. Il processo inverso si effettua come se la quantità di calore  $Q$  si alzasse dalla temperatura  $T$  alla temperatura  $T + t$ , per la qualcosa vi abbisogna del lavoro.

L'elemento che tanto nell'accrescimento quanto nella dissoluzione di un cristallo entra in giuoco è la costante capillare delle facce. Non vi è alcun mezzo per determinarla; si sa solo che essa è diversa per le diverse facce, è più piccola per le facce più sviluppate, più grande per le rudimentali. Ma se non abbiamo il mezzo di determinarla, possiamo nondimeno paragonarla a valori conosciuti. Riprendiamo a questo proposito l'equazione

$$(6) \quad \frac{Q}{T} = \frac{3}{M} \frac{v}{l}$$

Se in un processo reversibile possono essere determinati sperimentalmente il calore di trasformazione  $Q$  e il punto di trasformazione  $T$ , essendo  $v$  e  $l$  pure misurabili, ricaveremo dalla (6) il mezzo di valutare la costante  $M$ :

$$\frac{p}{\alpha} = M = 3 \frac{T}{l} \cdot \frac{v}{Q},$$

essendo  $p$  la distanza perpendicolare di una faccia del cristallo da un centro d'origine  $O$ , ossia  $2p$  la distanza perpendicolare fra due facce parallele aventi la stessa costante capillare  $\alpha$ , energia necessaria per dare alla detta faccia l'unità di area. Il valore della costante capillare  $\alpha$  può dunque essere rappresentato nel modo seguente:

$$(11) \quad \alpha = \frac{p}{3} \frac{l}{T} \cdot \frac{G}{v}$$

Sarebbe da studiare lo stesso problema per le modificazioni irreversibili, per le soluzioni e le fusioni di cristalli misti. Ma come questa questione richiede un trattamento diverso, mi riservo di riprenderlo in un'altra Nota.

*Meccanica. — Su di una particolare classe di coazioni elastiche che si incontra nello studio della resistenza delle artiglierie.*  
Nota di GUSTAVO COLONNETTI, presentata dal Socio GIAN ANTONIO MAGGI (1).

Un anno fa ho pubblicate in questi stessi Rendiconti (2) alcune considerazioni intese a porre in evidenza la opportunità di dare un assetto organico alla teoria di quegli stati di coazione elastica in assenza di forze esterne che non rientrano nella categoria, ormai nettamente definita e circoscritta, delle distorsioni.

Mi ripromettevo allora di iniziare uno studio sistematico dell'argomento; le occupazioni createmi dallo stato di guerra mi hanno impedito e mi im-

(1) Pervenuta all'Accademia il 9 settembre 1918.

(2) G. Colonnetti, *Su certi stati di coazione elastica che non dipendono da azioni esterne*. Rendiconti della R. Accademia dei Lincei, vol. XXVI, serie 5<sup>a</sup>, 2° sem. 1917.