

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI
ANNO CCCXVI.

1919

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXVIII.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL DOTT. PIO BEFANI

1919

RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

MEMORIE E NOTE
DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

pervenute all'Accademia durante le ferie del 1919.

(Ogni Nota o Memoria porta a piè di pagina la data d'arrivo).

Chimica fisica. — *Sopra una dimostrazione termodinamica* ⁽¹⁾.
Nota di ARRIGO MAZZUCHELLI, presentata dal Socio E. PATERNÒ ⁽²⁾.

Nel suo *System of physical Chemistry* ⁽³⁾, W. Mc. C. Lewis richiama l'attenzione sui risultati divergenti a cui giungono due dimostrazioni, ambedue apparentemente ineccepibili, della relazione fra pressione e costante di equilibrio nelle soluzioni diluite. Una di esse è dovuta al Planck il quale, per via analitica, arriva alla formula 220 della 3^a ed. della sua *Thermodynamik*, mentre l'altra dimostrazione, data dal Rice ⁽⁴⁾, attraverso la descrizione di un ciclo isoterma giunge alla formula

$$\frac{d}{dP} \log K = \frac{V_1 - V_2}{RT},$$

ove K è la costante di equilibrio (costante di formazione del sistema finale, riferita, come usuale, alla concentrazione in volume) e $V_2 - V_1$ la variazione di volume dovuta alla trasformazione integrale del sistema iniziale nel finale. Invece la formula del Planck, dopo fattavi qualche trasformazione per tener conto del diverso significato dei simboli, conduce alla relazione

$$\frac{d}{dP} \log K = \frac{V_1 - V_2}{RT} + \sum n \frac{1}{v} \frac{dv}{dP}$$

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nell'Istituto Chimico dell'Università di Roma.

⁽²⁾ Pervenuta all'Accademia il 14 luglio 1919.

⁽³⁾ 2^a ed., vol. II, pag. 140.

⁽⁴⁾ Trans. Faraday Soc., 12, 1917, (318).

ove Σn simboleggia l'aumento del numero di molecole nel passaggio dal sistema iniziale al finale, e $\frac{1}{v} \frac{dv}{dP}$ è la compressibilità della soluzione.

Il Lewis osserva giustamente che la questione merita ulteriore studio; e la presente Nota vuole appunto indicare quale è la causa di questa divergenza, e il modo di eliminarla. Nella sua dimostrazione il Rice si serve di una modificazione del classico schema, dovuto al van 't Hoff (consistente in grandi serbatoi, di cui ognuno contiene una delle sostanze iniziali o finali a una concentrazione ben definita, e in una « scatola di equilibrio » attraverso cui può compiersi la trasformazione reversibile delle prime nelle seconde), in quanto che egli ammette inoltre che tutto ciò sia immerso in una massa di solvente, sottoposta a una pressione che può variarsi a nostra scelta, e che si trasmette liberamente al contenuto dei serbatoi e della scatola attraverso alcune delle loro pareti, semipermeabili per il solo solvente.

Si ottiene così lo scopo di poter variare liberamente la pressione sotto cui si opera, senza che con ciò varino le concentrazioni in volume delle varie sostanze. Riferendosi allora a una reazione qualsiasi, per es. $\lambda A = \mu B + \nu C$, si compie il seguente ciclo, di cui esporremo le formule algebriche più sotto, insieme colle modificazioni da noi proposte.

I. Trasformazione reversibile da sinistra a destra sotto la pressione costante P.

II. Variazione reversibile della pressione da P a P'.

III. Ritrasformazione reversibile da destra a sinistra sotto tale pressione P'.

IV. Ristabilimento reversibile della pressione da P' a P.

Si ottiene così una formula che, sottratta da una, del tutto simile, ricavata da un ciclo P + δP e P', dà la espressione sopracitata.

Ora, io propongo di apportare allo schema precedente questa modificazione: invece di considerare tutto il sistema immerso nel solvente, che trasmette la pressione ed entra od esce liberamente dai vari serbatoi a seconda delle variazioni di quella, ammettere che tutti quanti i serbatoi e la scatola sian mantenuti del tutto separati durante le variazioni della pressione, che hanno luogo, per ciascuno di essi, mediante uno stantuffo speciale. Il ciclo allora, ripetendo fedelmente tutti i passaggi del Rice ⁽¹⁾, si presenta così.

Col ben noto sistema di cilindri, stantuffi, e pareti semipermeabili, si converte reversibilmente λ moli di A in μ moli di B + ν moli di C. Se

(¹) Notiamo tuttavia che la dimostrazione riuscirebbe assai più spigliata se, invece di due cicli, fra cui si fa poi la differenza, si eseguisse un ciclo solo fra P e P + δP ; ma per rendere i ragionamenti più direttamente paragonabili ho preferito seguire in tutto il Rice.

le concentrazioni di queste sostanze nei vari serbatoi sono risp. a, b, c , il lavoro osmotico ottenuto sarà, come di consueto,

$$RT \left(\log K - \log \frac{b^\mu c^\nu}{a^\lambda} \right).$$

Inoltre, se la reazione da sinistra a destra è connessa con un aumento di volume $V_2 - V_1$ (sotto la pressione P), il sistema compirà pure il lavoro $P(V_2 - V_1)$.

II. Si varii ora reversibilmente la pressione da P a P' , mentre corrispondentemente il volume totale del sistema (i tre serbatoi + la scatola) varia da V_2 a V'_2 . Ciò porta con sé un lavoro, da parte del sistema, dato da $\int_{V_2}^{V'_2} p dV_2$. D'altra parte questa variazione di pressione e di volume, date le condizioni in cui noi operiamo, ha portato con sé una variazione di concentrazione delle varie sostanze nei serbatoi, la quale, supponendo che tutte le soluzioni abbiano una compressibilità uguale fra loro e uguale a quella del solvente puro (come è giustificato, trattandosi di soluzioni diluite) sarà in ogni caso proporzionale a $\frac{V_2}{V'_2}$, talchè le varie concentrazioni divengono risp. $\frac{aV_2}{V'_2}, \frac{bV_2}{V'_2}, \frac{cV_2}{V'_2}$.

Naturalmente, varia anche la conc. totale del miscuglio nella scatola, ma di questo non occorre tener conto.

III. Successivamente, sotto la pressione costante P' , si fa retrocedere la reazione (decorrere, cioè, da destra a sinistra) ottenendo il lavoro osmotico $RT \left(\log \frac{b^\mu c^\nu}{a^\lambda} \left(\frac{V_2}{V'_2} \right)^{\mu+\nu-\lambda} - \log K_1 \right)$ mentre, se a causa della trasformazione avvenuta il volume del sistema varia da V'_2 a V'_1 (sotto la pressione P') si otterrà pure il lavoro $P'(V'_1 - V'_2)$.

IV. Finalmente si riconduce reversibilmente la pressione al valore P , e quindi il volume a V_1 , ottenendosi il lavoro $\int_{V'_1}^{V_1} p dV_1$.

Pel 2° principio, la somma di tutti questi lavori deve essere zero, ossia deve essere

$$RT \left(\log K + \log \left(\frac{V_2}{V'_2} \right)^{\mu+\nu-\lambda} - \log K_1 \right) + \\ + P(V_2 - V_1) - P'(V'_2 - V'_1) + \int_{V_2}^{V'_2} p dV_2 - \int_{V'_1}^{V_1} p dV_1 = 0.$$

Integrando per parti:

$$\int_{V_2}^{V'_2} p dV_2 = P'V'_2 - PV_2 - \int_P^{P'} V_2 dp, \quad \int_{V'_1}^{V_1} p dV_1 = P'V'_1 - \int_P^{P'} V_1 dp,$$

e quindi, dopo qualche riduzione,

$$RT \left(\log K + (\mu + \nu - \lambda) \log \frac{V_2}{V_2'} - \log K_1 \right) = \int_{P_1}^P (V_1 - V_2) dp.$$

Eseguendo lo stesso ciclo fra le pressioni $P + \delta P$ e P' avremmo avuto

$$\begin{aligned} RT \left(\log (K + \delta K) + (\mu + \nu - \lambda) \log \frac{V_2 - \delta V_2}{V_2'} - \log K_1 \right) = \\ = \int_{P'}^{P + \delta P} (V_1 - V_2) dP = \int_{P'}^P (V_1 - V_2) dp + (V_1 - V_2) \delta P, \end{aligned}$$

e, sottraendone la prima espressione,

$$RT \left(\log (K + \delta K) + (\mu + \nu - \lambda) \log \frac{V_2 - \delta V_2}{V_2'} - \log K \right) = (V_1 - V_2) \delta P,$$

ovvero, al limite,

$$RT d \log K - (\mu + \nu - \lambda) d \log V_2 = (V_1 - V_2) dP,$$

cioè

$$\frac{d}{dP} \log K = \frac{V_1 - V_2}{RT} + (\mu + \nu - \lambda) \frac{1}{V_2} \frac{dV_2}{dP}$$

(ove l'indice 2 nel secondo termine a destra può senz'altro omettersi) che è la formula del Planck.

Se per tal modo si è dimostrato che, con la modificazione da noi suggerita, anche il ciclo usato dal Rice conduce alla formula del Planck, non è ancora provato che tale sostituzione sia di per sè giustificata e doverosa. Lo si potrà peraltro riconoscere, considerando che nei cicli termodinamici relativi alla legge di massa occorre assoggettare alle speciali condizioni imposte, caso per caso, dal problema, non solo la scatola di equilibrio, ma anche i serbatoi delle sostanze iniziali e finali. Così, per dimostrare in tal modo le due formule che danno la variazione colla temperatura della costante di equilibrio a volume o a pressione costante ⁽¹⁾, occorre (e basti questo accenno che potrà svolgere in altra occasione) che si compia a volume o risp. a pressione costante il passaggio dall'una all'altra temperatura delle sostanze iniziali e finali. Analogamente qui occorre che dette sostanze sian trattate, per quanto concerne le variazioni di pressione, come lo sono in realtà i sistemi in equilibrio a cui si vuole applicare tale formula. E questi, in tutti i casi finora sperimentati, sono appunto stati compressi in modo che subissero, senza alcun compenso, la diminuzione di volume richiesta

(1) La prima formula ha avuto, come è noto, dal van 't Hoff il nome di isocora, mentre la seconda, che in pratica è la sola usata per gli equilibri gassosi, non ha nome: ma logicamente dovrebbe chiamarsi *isobara*.

dalla compressibilità delle soluzioni, mentre, per poter loro applicare con rigore la formula del Rice, sarebbe stato necessario che, prima di effettuare la compressione, si fosse aggiunto, caso per caso, tanto solvente che a compressione avvenuta il volume della soluzione fosse lo stesso come sotto la pressione iniziale.

Possiamo anche presentare la questione così: Nei casi finora sperimentati una compressione, oltre a far variare la costante di equilibrio nel senso che favorisce il sistema a volume totale minore, secondo che vuole il principio di Lechatelier-van 't Hoff, viene anche a operare un certo aumento della concentrazione in volume (a causa della compressibilità della soluzione). E questo aumento di concentrazione, pur non avendo influenza diretta sulla costante di equilibrio, favorisce però, come di regola generale, il sistema col numero di molecole minore, di cui aumenta così la quantità relativa, talchè, nella misura sperimentale, tale aumento figura come una ulteriore variazione della costante di equilibrio; onde è logico che la formula teorica, se vuol esser rigorosa, debba pure tenerne conto.

Fisica. — *L'« audion » come rivelatore di azioni elettrostatiche.* Nota del prof. RICCARDO ARNÒ, presentata dal Socio G. COLOMBO ⁽¹⁾.

È noto che negli « audion » l'emissione di elettroni (negativi) da parte del filamento incandescente dà luogo ad una vera e propria corrente elettrica (positiva) dall'elettrodo più freddo al più caldo, cioè dalla lamina al filamento stesso incandescente: la cui intensità di regime può essere di qualche milliampère, se si crea artificialmente tra filamento incandescente e lamina una differenza di potenziale elettrico di alcune decine di volt, mediante, per esempio, una batteria di accumulatori connessa col polo negativo al filamento incandescente.

Tra il filamento e la lamina è situata la cosiddetta griglia, cioè un conduttore a maglie metalliche, isolato; perciò il flusso di elettroni emanante dal filamento resta in un certo qual modo filtrato dalla griglia, e ne consegue che il segno e il valore del potenziale elettrico della griglia hanno influenza sul valore della corrente di ionizzazione.

Le esperienze che seguono ⁽²⁾ mostrano quale grande sensibilità possa

⁽¹⁾ Pervenuta all'Accademia il 26 luglio 1919.

⁽²⁾ Gli esperimenti descritti nella presente Nota furono ampiamente discussi col chiarissimo prof. Quirino Majorana, al quale porgo vive grazie per il gentile interessamento a questi miei studi, che spero saranno l'inizio di nuove ricerche e tali da portare nuovi contributi sul funzionamento dell'« audion » anche per quanto riguarda la sua pratica applicazione nella telegrafia senza fili.