

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA NAZIONALE
DEI LINCEI

ANNO CCCXXI
1924

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXXIII.

1° SEMESTRE.



ROMA

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

1924

Per la banda Y' il confronto dà risultati meno buoni perchè non tutte le componenti figurano nella tabella di Dufour, e le tre che vi figurano darebbero effetti diversi:

λ	N	Fenomeno	Valore dello sdoppiamento
4365.58	22906	normale	??
4329.73	23096	nullo	0
4295.84	23279	anormale	??

Per queste componenti almeno non resta quindi che il fatto della possibilità di riunirle con altre in un'unica formula; le altre a due componenti da me sopra elencate non figurano nella tabella di Dufour.

Concludendo, in questa Nota:

1) Accanto alle regolarità già riscontrate, se ne sono trovate altre, tra cui principalmente tre nuovi aggruppamenti, per i quali viene data la formula, a diversi componenti e inoltre sei a due soli componenti.

2) Per due dei principali aggruppamenti viene anche mostrata la coordinazione facendo l'opportuno raffronto con i risultati ottenuti da Dufour nello studio del fenomeno di Zeeman longitudinale.

Chimica-fisica. — *Di un metodo termico per lo studio dei sistemi gassosi* ⁽¹⁾. Nota di **GIORGIO PICCARDI**, presentata dal Corrispondente **G. PELLIZZARI**.

Per lo studio dei sistemi gassosi si è usato un metodo termico informato a questo principio fondamentale:

fornire al sistema in esame delle quantità misurate di calore secondo una funzione conosciuta del tempo scelta ad arbitrio $Q = f(t)$;

osservare le corrispondenti variazioni di temperatura del sistema stesso, ossia costruire sperimentalmente la funzione $\theta = \varphi(t)$;

da queste due costruire una terza funzione $\theta = \Phi(Q)$ espressione dei fenomeni termici avvenuti.

Il sistema è contenuto in una superficie chiusa, rigida, invariabile, di capacità termica trascurabile e di conducibilità termica costante; il calore gli è fornito attraverso una piccolissima superficie tutta interna a quella che lo racchiude; il mezzo che necessariamente lo circonda, è di natura tale da

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica fisica del R. Istituto di Studi Superiori in Firenze.

non rendere piccolissime o nulle le variazioni di temperatura che vi avvengono. Per la temperatura del sistema si prende la media delle temperature di un numero grandissimo di punti; occorre peraltro che le superficie siano conformate in modo da non ostacolare menomamente le correnti di convezione o qualunque eventuale movimento dei gas.

I. — *Sistemi costituiti da un gas perfetto.*

Si supponga che il sistema sia costituito da un gas perfetto; che il mezzo che lo circonda sia a temperatura costante T ; che il calore sia fornito secondo questa semplice legge:

$$(1) \quad \frac{dQ}{dt} = K = \text{costante}$$

in cui dQ è la quantità di calore fornita nel tempo dt .

Sia dq la quantità di calore ceduta dal sistema al mezzo che lo circonda nello stesso tempo dt ;

θ la temperatura del sistema e $d\theta$ la sua variazione nel solito tempo dt ;

M una costante data dal prodotto massa calore specifico;

H un fattore costante dipendente dalla superficie e dalla capacità di trasporto del calore per moti convettivi del gas in esame.

Supponendo $\theta - T$ costante nel tempo dt si può scrivere:

$$(2) \quad \frac{dq}{dt} = H(\theta - T).$$

$$(3) \quad dQ - dq = M \cdot d\theta,$$

Da 1, 2, 3, si ricava l'equazione differenziale del fenomeno

$$(4) \quad \frac{d\theta}{K - H(\theta - T)} = \frac{dt}{M}$$

integrando fra θ e T , e 0 e t rispettivamente

$$-\frac{1}{H} \cdot \log \frac{K + HT - H\theta}{K} = \frac{t}{M}$$

e passando dai logaritmi ai numeri

$$(5) \quad \theta = T + \frac{K}{H} \left(1 - \frac{1}{e^{\frac{H}{M} \cdot t}} \right)$$

Combinando la 4 e la 5 si ricava

$$(6) \quad \frac{d\theta}{dt} = \frac{K}{M} \cdot \frac{1}{e^{\frac{H}{M} \cdot t}}$$

Con queste equazioni si può studiare teoricamente tutto il sistema di curve temperatura tempo.

A regime stazionario $\frac{d\theta}{dt} = 0$ e ciò avviene per un valore di t molto grande. Infatti la (6) dà

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{d\theta}{dt} = 0$$

allora la (5) dà

$$(7) \quad \lim_{t \rightarrow \infty} \theta = T + \frac{K}{H}$$

il che significa che tutte le curve temperatura-tempo possiedono un asintoto orizzontale, la cui ordinata è calcolabile in precedenza, conoscendo T , K , H . Se H non è noto, basta con una sola esperienza trovare il valore limite di θ per $t = \infty$, per un dato K e per un dato T , e sostituirlo nella (7); allora

$$H = \frac{K}{\theta - T}$$

Dalla (5) si ricava che, per t e T costanti, θ varia linearmente con K . Se interessa soltanto l'incremento di temperatura $\theta - T$ la (5) dà:

$$\theta - T = K \cdot \frac{1}{H} \left(1 - \frac{1}{e^{\frac{H}{M} \cdot t}} \right)$$

ossia l'incremento di temperatura è proporzionale a K .

Se ne deduce, che due qualsiasi di queste curve, hanno le ordinate corrispondenti che stanno fra loro in un rapporto costante e che è sufficiente conoscere una qualunque di esse, per costruire tutte le altre.

Il diagramma $\theta - T$, K (per t e T cost.) sarà dunque una retta uscente dall'origine delle coordinate, di coefficiente angolare

$$\frac{1}{H} \left(1 - \frac{1}{e^{\frac{H}{M} \cdot t}} \right).$$

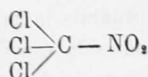
La retta dei valori limiti di $\theta - T$ per $t = \infty$ poichè $\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{e^{\frac{H}{M} \cdot t}} = 0$ ha per

coefficiente angolare $\frac{1}{H}$. Quindi la conoscenza di H è sufficiente per costruire tale retta.

Quanto precede mostra come pel caso di un gas perfetto, ossia pel caso in cui si sia potuto ritenere costanti M e H (entro certi limiti di temperatura), il calcolo dia modo di conoscere perfettamente i diagrammi $\theta - T$, t e $\theta - T$, K per un certo gas. Non si può peraltro sapere in quali rapporti stiano, nelle stesse condizioni, questi diagrammi per diversi gas perfetti, poichè non sappiamo da quali fattori dipenda la costante H o più precisamente la capacità di trasporto del calore per moti convettivi. La costante H risulta solo dai valori determinati sperimentalmente.

Chimica. — *Azione della cloropicrina sul fenolo* ⁽¹⁾. Nota di S. BERLINGOZZI e P. BADOLATO, presentata dal Socio A. PIUTTI ⁽²⁾.

Il comportamento chimico della cloropicrina



è stato frequentemente oggetto di studio. Il suo potere ossidante, nitrante e clorurante è stato rilevato da diversi sperimentatori ⁽³⁾; e la natura labile di uno dei suoi atomi di cloro fu segnalata da Killen Macbeth e Doig Pratt ⁽⁴⁾, i quali per azione dell'idrazina e dell'idrato potassico sulla cloropicrina riuscirono ad eliminare da essa un atomo di cloro.

Recentemente Rây e Das ⁽⁵⁾ in una serie d'interessanti ricerche hanno ampiamente illustrata la reazione fra cloropicrina e mercaptani che conduce a composti del tipo $(R \cdot S)_3 \equiv C - \text{NO}_2$ e che può impiegarsi opportunamente come mezzo per distinguere i mercaptani dai cosiddetti mercaptani potenziali, i quali in condizioni analoghe si comportano diversamente con separazione di solfo con svolgimento di acido solfidrico.

Della cloropicrina fu pure studiato il comportamento nella reazione di Friedel-Krafts. A questo proposito il Boedetker ⁽⁶⁾ facendo reagire benzene

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nell'Istituto di chimica organica e farmaceutica della R. Università di Napoli.

⁽²⁾ Presentata nella seduta del 2 marzo 1924.

⁽³⁾ Stenhouse, *Ann.*, 66, 241 (1848); Geisse, *Ann.*, 109, 282 (1859); Cossa, *Gazz. chim. ital.*, 2, 181 (1872); Piutti, *Gazz. chim. ital.*, 51, I, 145 (1921); Piutti, *Atti 1° Congr. nazioni di chimica*, Roma, pag. 437 (1923).

⁽⁴⁾ *Journ. chem. Soc.*, 119, II, 1358 (1921).

⁽⁵⁾ *Journ. chem. Soc.*, 121, 323 (1922).

⁽⁶⁾ *Bull. Soc. chim.*, [4], III, 726 (1908).