

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCXCII

1895

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME IV.

1° SEMESTRE



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1895

RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Seduta del 21 aprile 1895.

A. MESSEDAGLIA Vicepresidente.

MEMORIE E NOTE
DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Fisica. — *Sulla teoria cinetica dei gas.* Nota del Socio
BLASERNA.

« Dai recenti studi di Amagat (1) sulla compressibilità dell'anidride carbonica risulta, che le isoterme (aventi p per ascissa, pv per ordinata) presentano un minimo. Egli riunisce tutti questi minimi corrispondenti alle varie temperature con una linea punteggiata, la quale ha press'a poco la forma di una parabola.

« Si esamina, se la teoria di Van der Waals sia in grado di prevedere questa curva e di tracciarne il carattere.

« Da

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT$$

si ha

$$pv + \frac{a}{v} - bp - \frac{ab}{v^2} - RT = 0.$$

« Il processo più diretto sarebbe quello di considerare (pv) come la funzione e p come la variabile indipendente, ponendo $v = \frac{(pv)}{p}$. Ma si arriva a calcoli complicati. Più semplice e più elegante è lo sviluppo, considerando il volume v come variabile indipendente. Ponendo $p = \frac{(pv)}{v}$ si ha

$$(pv) + \frac{a}{v} - \frac{b(pv)}{v} - \frac{ab}{v^2} - RT = 0$$

(1) Mémoires sur l'élasticité et la dilatabilité des fluides jusqu'à des très-hautes pressions.

da cui

$$(pv) = \frac{RTv - a + \frac{ab}{v}}{v - b} \quad 1)$$

e ponendo il quoziente differenziale uguale a zero, e riducendo

$$v^2 - \frac{2b}{1 - \frac{bRT}{a}} v = - \frac{b^2}{1 - \frac{bRT}{a}}$$

$\frac{bRT}{a}$ è una quantità proporzionale alla temperatura assoluta; ponendola = τ si ha

$$v^2 - \frac{2b}{1 - \tau} v = - \frac{b^2}{1 - \tau}$$

da cui si hanno per v le due radici

$$v = \frac{b}{1 \pm \sqrt{\tau}} \quad 2)$$

• Sostituendo questi valori in 1) si ha per minimo (pv) con breve riduzione

$$(pv) = \frac{a}{b} (2\sqrt{\tau} - 1).$$

• Siccome (pv) non può avere valore negativo, dei due valori $\pm \sqrt{\tau}$ il negativo non può sussistere, conseguentemente anche in 2) il valore $\frac{b}{1 + \sqrt{\tau}}$ che conduce a quest'ultimo, deve essere abbandonato.

• Si hanno quindi i valori

$$v = \frac{b}{1 - \sqrt{\tau}} \quad 3)$$

$$(pv) = \frac{a}{b} (2\sqrt{\tau} - 1) \quad 3)$$

dai quali, considerando che $p = \frac{(pv)}{v}$, si deduce facilmente

$$p = \frac{a}{b^2} (3\sqrt{\tau} - 2\tau - 1) \quad 3)$$

« Le formole in 3) danno la soluzione del problema. Tutte e tre vanno sottoposte alla condizione che i valori di v , (pv) , p devono essere positivi o tutt'al più uguali a zero. Ora risulta che ciò avviene:

per la prima, tutte volte che $\sqrt{\tau} \leq 1$, ossia $\tau \leq 1$

per la seconda " " " $2\sqrt{\tau} \geq 1$, " $\tau \geq \frac{1}{4}$

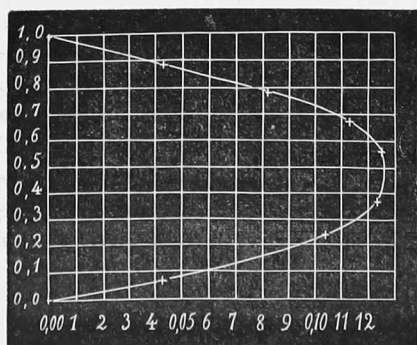
per la terza " " " $3\sqrt{\tau} \geq 2\tau + 1$ " τ compreso fra $\left\{ \frac{1}{4} \right.$

« Ne segue che la condizione della positività sussiste sempre, quante volte i valori di τ non superino l'unità e non rimangano inferiori a $\frac{1}{4}$.

« Con queste avvertenze si ottiene la seguente tabella dalle formole 3)

$\tau = 0,25$	$\frac{v}{b} = 2,00$	$\frac{b}{a} \cdot (pv) = 0,000$	$\frac{b^2}{a} \cdot p = 0,000$
0,30	2,21	0,096	0,044
0,40	2,74	0,270	0,105
0,50	3,41	0,414	0,121
0,60	4,44	0,549	0,124
0,70	6,17	0,676	0,114
0,80	9,44	0,788	0,082
0,90	19,40	0,896	0,044
1,00	∞	1,000	0,000

« Per la soluzione del problema, che qui ci occupa, sono importanti la 3^a e la 4^a colonna, che danno i valori di (pv) e di p . Si traccia la curva, prendendo (pv) per ordinata, p per ascissa.



la cui forma parabolica risulta evidente.

« È una curva *molto* rassomigliante a quella trovata da Amagat.

« Si domanda se sia una parabola. Ponendo:

$$y = 2\sqrt{\tau} - 1$$

$$x = 3\sqrt{\tau} - 2\tau - 1$$

eliminando τ si ha l'equazione

$$x = \frac{1}{2}y - \frac{1}{2}y^2$$

« Ne segue dunque, che per rapporto alla curva tanto importante di Amagat, la formola di Van der Waals conduce a risultati soddisfacenti, e che *per questo punto* non occorre sostituire quella formola con altre più complicate, come sono quelle proposte da Clausius e da altri ».

Chimica. — *Sul comportamento crioscopico di sostanze aventi costituzione simile a quella del Solvente.* Nota del Socio E. PATERNÒ.

« Da alcuni anni sono stati raccolti numerosi fatti sperimentali per provare che il comportamento crioscopico anormale di molte sostanze è dovuto alla analogia della loro costituzione con quella del solvente adoperato. E veramente i lavori di Ferratini e Garelli ⁽¹⁾, di Garelli ⁽²⁾ e di Garelli e Montanari ⁽³⁾ mostrano senza dubbio che questa supposizione è tutt'altro che infondata. Però a me è sembrato che nell'ultima delle citate memorie i signori Garelli e Montanari si siano lasciati spingere un po' troppo oltre nelle loro conclusioni; ed invero a p. 235 ⁽⁴⁾ si esprimono così: tutti i fenoli sciolti nell'idrocarburo, dal quale derivano per introduzione di un solo ossidrile, danno depressioni anormali, ed a p. 237 insistono sulla regola che ogni corpo ciclico, che differisce dal solvente per un solo ossidrile o per un gruppo amminico deve, sciolto in esso, fornire abbassamenti termometrici più piccoli dei teoretici, a questa regola trovano tuttavia una eccezione nei corpi, nei quali l'ossidrile è in posizione para (idrochinone in fenolo, acidi para ossi e para amido benzoico in acido benzoico). Se noi diamo uno rapido sguardo alle determinazioni crioscopiche fatte fino ad ora, mi sembra che prima di tutto si debbano distinguere tre categorie di anomalie. In alcuni casi come per il tiofene, pirrolo, piridina nella benzina si ha depressione molecolare inferiore alla normale, ma variando la concentrazione, l'andamento del fenomeno è lo stesso, come per le sostanze che si comportano normalmente. In altri casi, come per gli alcoli nella benzina, l'anomalia sta principalmente nell'andamento del fenomeno col variare della concentrazione; poichè le depressioni molecolari, normali o quasi per soluzioni diluite, decrescono rapidamente con il crescere della concentrazione; vi sono finalmente dei casi, esempio quelli del carbazolo e dell'antrocene nel fenantrene, nei quali l'aggiunta della sostanza anzichè produrre un abbassamento nel punto di congelazione del solvente lo innalza, sicchè i miscugli dei due corpi in varie proporzioni hanno

(1) Gazzetta chimica, XXII, 2^a, p. 245 — ibidem XXIII, 1^a, p. 442.

(2) Gazz. chim., XXIII, 2^a, p. 354 — e XXIV, 2^a, p. 442.

(3) Gazz. chim. XXIV, 2^a, p. 229.

(4) Gazz. chim., XXIV, 2^a.