ATTI

DELLA

REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCXCIV.

1897

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME VI.

2° SEMESTRE

ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1897

Fisica. — *Sulla conducibilità termica del ghiaccio.* Nota di Paolo Straneo, presentata dal Corrispondente Favero.

I risultati delle misure fin qui eseguite per determinare il coefficiente di conducibilità termica del ghiaccio presentano fra loro tali discordanze, quali non sono da attribuirsi *a priori* a differenze di materiale o ad errori di osservazione, ma piuttosto alla insufficienza di alcuni dei metodi impiegati. Il valore di questo coefficiente sarebbe infatti secondo F. Neumann (1) 0,34, De La Rive (2) 0,14, Forbes (3) 0,134 e 0,128, a seconda della direzione, e finalmente secondo Mittchel (4) 0,30, stabilendo come unità fondamentali il centimetro, il grammo, il minuto ed il grado centigrado.

Siccome il ghiaccio adoperato per le esperienze da tutti i detti fisici fu sempre preparato con acqua distillata ed ottenuto senza bolle di aria od altre irregolarità, è lecito supporre, che la causa della discordanza sia da cercarsi esclusivamente nei metodi impiegati; la quale ricerca, unitamente al rendiconto di una prima misura eseguita per determinare almeno l' ordine di grandezza del detto coefficiente, sarà lo scopo della presente Nota.

Nelle misure termiche è spesso fonte di errore il non aver sufficientemente realizzato nell' esperienza quelle condizioni iniziali o delle superfici, che nella teoria si supposero e che servirono per determinare le costanti di integrazione dell' equazione alle derivate parziali propria del movimento del calore nel corpo considerato. De La Rive e Forbes fondarono appunto i loro metodi sulla misura di un flusso di calore attraverso una lamina di ghiaccio; flusso che il primo misurò comparandolo ad un flusso noto, e che il secondo dedusse dall' aumento di spessore per congelazione della lamina stessa mentre essa galleggiava su acqua mantenuta alla temperatura di zero gradi. Entrambi teoricamente determinarono questo flusso di calore ammettendo che la temperatura di una delle superfici della lamina di ghiaccio fosse la stessa di quella di una miscela frigorifica divisa dalla detta superficie da una sottile lamina di metallo. In realtà però, anche facendo congelare metallo e ghiaccio, è impossibile di ottenere in generale un contatto che non presenti di per sè una resistenza al passaggio del calore, come molte mie prove dimostrarono chiaramente. Ne segue che il flusso di calore attraverso la lamina fu certo minore di quello che stabiliva la teoria, e che perciò il coefficiente di conducibilità dedotto fu troppo piccolo. Per questa ragione Forbes ottenne per altre sostanze coefficienti che sono circa la metà dei veri.

(1) Philosophical Magazine, vol. XXV.
(2) Archives des sciences physiques et naturelles. Genève, 1864.
(3) Proceedings of the royal Society of Edinburgh, vol. VIII.
(4) Ibid., vol. XIII.

Il metodo di Mittchel consiste nel far variare periodicamente la temperatura sulla superficie orizzontale superiore di un cubo di ghiaccio, le cui altre cinque faccie vengono mantenute a temperatura costante; e ciò fino a che in tutti i punti del cubo le variazioni della temperatura siano divenute funzioni periodiche del tempo. Dalle funzioni determinate per due punti di cui si conosca la distanza in direzione verticale sarebbe stato possibile di dedurre il coefficiente desiderato, ove però Mittchel avesse sviluppata una teoria rigorosa del proprio metodo; ma egli usò la formola di Ångström (¹), la quale suppone, invece di un cubo con cinque superfici mantenute a temperatura costante, un prisma molto lungo e sottile, la cui periferia è circondata dall' aria. Questa mancanza di rigore rende il risultato di Mittchel poco accettabile, quantunque sia logico il credere che, in causa della tenue conducibilità del ghiaccio, l' errore non possa essere molto grave.

Neumann infine dedusse il coefficiente dalla variazione della temperatura in un punto di un cubo o di una sfera di ghiaccio, che passava, rimanendo sospesa nell' aria, da una temperatura iniziale costante in tutti i suoi punti, ad un' altra pure costante. Benchè Neumann non abbia data la teoria di questa misura, nessuno vorrà supporre che l' illustre fisico non l' abbia dedotta rigorosamente; ma siccome è ormai generalmente noto quanto irregolari siano i raffreddamenti dei corpi nell' aria e quanto incerti i coefficienti di conducibilità esterna, è logico di dubitare dell' esattezza di un metodo tanto antico, benchè anche in questo caso non si debba ritenere l' errore molto grave.

In seguito a tali considerazioni mi parve conveniente di dedurre con un metodo semplice e rigoroso questo coefficiente, principalmente che, trovandomi a Zurigo nel laboratorio di fisica del Politecnico Federale, poteva disporre di apparecchi specialmente costruiti per questo genere di misure. Riserbandomi di comunicare in una prossima Nota una ricerca sul potere conduttore del ghiaccio in diverse direzioni, mi limiterò nella presente ad esporre il metodo impiegato per dedurre il coefficiente supponendo il ghiaccio perfettamente isotropo.

Per determinare il coefficiente di conducibilità termica delle sostanze, che, senza avere un potere conduttore tanto grande come i metalli, pure non appartengono alla categoria dei peggiori conduttori, si usa spesso con successo un metodo, la cui base matematica fu posta da Fourier. Esso consiste nel portare la sostanza da studiarsi, alla quale si avrà data preventivamente una forma regolare, da uno stato termico iniziale noto, ad uno stazionario, mediante variazioni repentine delle temperature di alcune o di tutte le superfici, e nel misurare in un punto interno, opportunamente scelto,

(¹) Ångström, Poggendorf's Annalen, voll. CXIV, CXVIII, CXXIII.

la temperatura a brevi intervalli di tempo. Dai valori così ottenuti si può facilmente dedurre il coefficiente voluto.

Evidentemente la teoria acquisterà la più grande semplicità possibile, se alla sostanza si darà la forma di un cubo, se la temperatura iniziale sarà uguale per tutti i punti di esso e se il movimento di calore si produrrà uniformemente variando d'un tratto e mantenendo poi costante, la temperatura di tutte le superfici. In questo modo si giungerà ad una temperatura stazionaria identica per tutti i punti del cubo.

Poniamo nel centro di un cubo un sistema di coordinate rettangolari x, y, z così disposte che gli assi siano perpendicolari alle superfici del cubo. Sia U la temperatura iniziale ed assumiamo come zero quella finale; rappresentiamo rispettivamente con k, c, ϱ i coefficienti di conducibilità, di calore specifico e di densità della sostanza; la relazione fra la temperatura u, il tempo t e le coordinate x, y, z è secondo Fourier [1]

$$u = \left[A_1 \cos(n_1 x)\, e^{-n_1^2 \frac{k}{c\varrho} t} + A_2 \cos(n_2 x)\, e^{-n_2^2 \frac{k}{c\varrho} t} + \cdots \right]$$
$$\left[B_1 \cos(n_1 y)\, e^{-n_1^2 \frac{k}{c\varrho} t} + B_2 \cos(n_2 y)\, e^{-n_2^2 \frac{k}{c\varrho} t} + \cdots \right]$$
$$\left[C_1 \cos(n_1 z)\, e^{-n_1^2 \frac{k}{c\varrho} t} + C_2 \cos(n_2 z)\, e^{-n_2^2 \frac{k}{c\varrho} t} + \cdots \right]$$

Dalla condizione che la temperatura delle superfici sia zero per tutti i tempi, si deducono per le costanti n i seguenti valori:

$$n_1 = \frac{\pi}{2a},\quad n_2 = \frac{2\pi}{2a},\quad n_3 = \frac{3\pi}{2a},\quad n_4 = \frac{4\pi}{2a},\quad n_5 = \frac{5\pi}{2a}, \ldots\ldots$$

ove $2a$ è la dimensione del lato del cubo.

Le costanti arbitrarie $A_1, A_2 \ldots\ldots B_1, B_2 \ldots\ldots C_1, C_2 \ldots\ldots$ devono essere determinate in modo che la soluzione soddisfi alla condizione iniziale, mentre le $n_1, n_2 \ldots\ldots$ lo devono essere in modo che siano soddisfatte le condizioni delle superfici. Nel caso speciale che noi consideriamo la soluzione generale di Fourier si semplifica molto. Infatti, siccome in principio la temperatura è uguale in tutti i punti del cubo e le variazioni sulle superfici avvengono contemporaneamente ed uniformemente, le superfici isotermiche sono sempre simmetriche per rapporto agli assi delle coordinate e quindi i coefficienti di indice pari $A_2, A_4 \ldots\ldots, B_2, B_4 \ldots\ldots, C_2, C_4 \ldots\ldots$ devono essere identicamente uguali a zero.

Trascorso un certo tempo dal principio dell'esperienza, si potrà ammettere che i termini di indice superiore al tre siano divenuti trascurabili ri-

(1) Fourier, *Théorie analitique de la chaleur*, chap. VIII.

spetto ai primi; allora l'espressione della temperatura assumerà la forma di una somma di otto termini, dei quali il primo sarà:

$$A_1 \,.\, B_1 \,.\, C_1 \cos(n_1 x) \cos(n_1 y) \cos(n_1 z)\, e^{-3n_1^2 \frac{k}{c\rho} t}\,,$$

mentre ognuno degli altri conterrà come fattore almeno una delle quantità:

$$\cos(n_3 x) \;,\; \cos(n_3 y) \;,\; \cos(n_3 z)\,.$$

Ma questi fattori saranno costantemente zero se si misurerà la temperatura in uno degli otto punti le cui coordinate soddisfacciano alla condizione:

$$\pm x = \pm y = \pm z = \frac{a}{3}\,,$$

in cui i segni sono completamente arbitrarî. In un tale punto la temperatura già dopo un tempo non molto lungo diverrà una funzione del tempo della seguente forma:

$$u = \text{cost.}\;\; e^{-3 \frac{k}{c\rho} \left(\frac{\pi}{2a}\right)^2 t}$$

Se si osserva nel punto stabilito la temperatura ad ogni intervallo di tempo $\varDelta t$ e si calcolano i decrementi logaritmici per ogni ε intervalli, si otterrà una serie di valori per le quantità $\log\left(\frac{u_n}{u_{n+\varepsilon}}\right)$, dalla cui media si potrà calcolare il coefficiente k, mediante la formola:

$$\log_{nat}\left(\frac{u_n}{u_{n+\varepsilon}}\right) = \frac{3\pi^2}{4a^2}\,\frac{k}{c\,.\,\rho}\,\varepsilon\,\varDelta t\,.$$

Questo metodo fu già impiegato nel laboratorio del Politecnico Federale di Zurigo per determinare la conducibilità termica di alcuni minerali isotropi [1]. Si realizzò la condizione supposta nella teoria relativamente alle superfici, sospendendo il cubo, avente la temperatura iniziale uguale in tutti i punti, in un recipiente quadrangolare, munito di un sistema di tubi, i quali permettevano di far giungere improvvisamente ed in grande quantità acqua di temperatura costante su tutte le sei faccie del cubo. Nel nostro caso speciale bisognò quindi cercare una sostanza tale che, rimanendo liquida ad una temperatura di alcuni gradi sotto zero, non producesse, in contatto col ghiaccio, una miscela frigorifera. Il petrolio ordinario presenta appunto le qualità desiderate; infatti fino ad una temperatura di circa $-21°$ è abbastanza fluido per poter scorrere facilmente in piccoli tubi e non produce col ghiaccio la menoma miscela frigorifica, come fu accuratamente verificato.

Fu perciò innalzato in un giardino a circa 4 metri di altezza un recipiente che conteneva un ettolitro di petrolio, il quale, per il freddo inver-

(1) Gabriele Stadler, *Bestimmung des abs. Wärmeleitungsvermögens einiger Gesteine*, 1888.

nale, raggiungeva nella notte la temperatura di alcuni gradi sotto zero. Per mezzo di un tubo di due centimetri di diametro, si poteva condurre il petrolio al sistema di sei piccoli tubi del recipiente quadrangolare, per mezzo dei quali esso giungeva poi con forza e perpendicolarmente contro le superfici del cubo di ghiaccio. Il liquido si raccoglieva in una vasca posta sul terreno e, finita l'esperienza, veniva con una pompa a mano risospinto nel primo recipiente. L'esperienza procedeva nel seguente modo: Si dava al cubo una temperatura iniziale uguale in tutti i suoi punti, tenendolo immerso per almeno mezz'ora in petrolio, mantenuto alla temperatura di circa -21°. Dopo di che lo si portava rapidamente nel recipiente quadrangolare e si lasciava scorrere liberamente dal recipiente superiore il petrolio, che aveva una temperatura di pochi gradi sotto zero. Trascorsi circa 4 minuti, si cominciava ad osservare la temperatura di uno dei punti stabiliti dalla teoria; le osservazioni si eseguivano di dieci in dieci secondi, fino che le variazioni della temperatura fossero divenute troppo piccole per poter dare un decremento logaritmico abbastanza certo. Le temperature si misuravano, come ora molto si usa col metodo termoelettrico, mediante un elemento composto di fili sottilissimi di ferro e nikelina, avente l'una delle saldature congelata nel punto voluto del cubo e l'altra nel petrolio la cui temperatura veniva assunta come zero.

A questo punto non sarà inutile di arrestarsi un istante per vedere se le indicazioni del galvanometro, durante la parte utile dell'esperienza, corrispondessero veramente alla differenza della temperatura momentanea delle saldature dell'elemento termoelettrico, oppure fossero anche dipendenti dalle proprietà del galvanometro stesso.

Il movimento del magnete di un galvanometro, per piccolissime deviazioni dalla posizione di riposo, soddisfa all'equazione differenziale:

$$Q\frac{d^2x}{dt^2}+A\frac{dx}{dt}+MHx=MGi\,,$$

dove x rappresenta l'angolo di deviazione, t il tempo, i la corrente, Q il momento d'inerzia del sistema sospeso, A una costante di ammorzamento, H la componente orizzontale del campo magnetico terrestre, M il momento magnetico del magnete e G la funzione galvanometrica. Si faccia:

$$2a=\frac{A}{Q}\ ;\ h=\frac{M\,.\,H}{Q}\ ;$$

siccome si ha pure nel nostro caso:

$$i=\sum_{n=1}^{n=\infty}C_n\,e^{-m_nt}\,,$$

l' equazione considerata prenderà la forma:

$$\frac{d^2x}{dt^2}+2a\frac{dx}{dt}+hx=c_1\,e^{-m_1t}+c_2\,e^{-m_2t}+\cdots$$

ponendo in generale $c_n = C_n \dfrac{MG}{Q}$.

La soluzione di quest' equazione differenziale è:

$$x=e^{-at}\left(N_1\,e^{+\sqrt{a^2-h}\,t}+N_2\,e^{-\sqrt{a^2-h}\,t}\right)+\frac{c_1\,e^{-m_1t}}{(a-m_1)^2-(a^2-h)}+$$
$$+\frac{c_2\,e^{-m_2t}}{(a-m_2)^2-(a^2-h)}+\cdots$$

nella quale N_1 ed N_2 rappresentano due costanti di integrazione, dipendenti solo dalla posizione iniziale del magnete. Senza arrestarci a tale determinazione che non presenterebbe alcuna difficoltà, osserveremo che la deviazione x si compone di due parti distinte. La prima, indipendente dalla corrente, rappresenta un movimento che diminuisce col tempo ed è di natura oscillatoria od assintotica, a seconda che a^2 è minore o maggiore di h. Il galvanometro impiegato era completamente aperiodico, cioè a^2 era maggiore di h; esso aveva inoltre la proprietà di ammorzare qualunque movimento del magnete, indipendente dalla corrente, in un tempo minore di due minuti. La seconda parte rappresenta un movimento in relazione colla corrente, ma non proporzionale ad essa. Osserviamo però che nel punto considerato del cubo la variazione della temperatura diviene, dopo un tempo assai breve, esprimibile col solo primo termine della serie, come fu detto più sopra, e che perciò anche l' intensità della corrente assume presto la forma della funzione $C_1\,e^{-m_1t}$. Vediamo quindi che, nell' intervallo in cui si fecero le osservazioni, le deviazioni del galvanometro erano proporzionali alla corrente, quindi alla differenza fra la temperatura delle due saldature dell' elemento termoelettrico.

Come esempio dell' esattezza che fu possibile di raggiungere, può servire la seguente serie di osservazioni:

Deviazioni ogni 10 secondi	Logaritmi delle deviazioni	Decremento logaritmico ogni minuto	Deviazioni ogni 10 secondi	Logaritmi delle deviazioni	Decremento logaritmico ogni minuto
555,0	2,7443		300,5	2,4778	0,1602
522,2	2,7179		282,4	2,4508	0,1600
491,2	2,6913		265,7	2,4243	0,1599
462,0	2,6646		249,0	2,3962	0,1613
434,5	2,6380		234,7	2,3705	0,1606
408,1	2,6108		220,6	2,3436	0,1612
383,9	2,5842	0,1601	207,9	2,3179	0,1599
361,0	2,5575	0,1604	195,5	2,2911	0,1597
339,7	2,5311	0,1602	184,0	2,2648	0,1595
319,7	2,5048	0,1598	173,0	2,2380	0,1582

ecc.

I primi studî provarono che i cubi più convenienti erano quelli di circa 5 cm. di lato. Essi vennero sempre tagliati da grandi pezzi di ghiaccio puro e ben cristallizzato e si ebbe somma cura di evitare qualsiasi bolla d'aria o altra irregolarità. Le dimensioni vennero determinate con un catetometro. Gli elementi termoelettrici, composti di fili sottilissimi di nikelina e ferro, dopo la esatta calibrazione, vennero fatti congelare con una delle saldature nel punto del cubo indicato dalla teoria.

Furono studiate principalmente due specie di ghiaccio. La prima, un ghiaccio proveniente da un ghiacciaio, era durissimo e trasparentissimo; si fendeva colla stessa facilità in tutte le direzioni e presentava nella fenditura una superficie liscia, come presenta il vetro. La seconda specie invece era un ghiaccio recente, ottenuto in un tempo rigidissimo, che, benchè trasparente e privo di irregolarità, pure si fendeva più facilmente secondo la direzione verticale, riferendoci alla posizione dell'acqua durante il suo congelamento. Io credo che difficilmente si possano trovare specie di ghiaccio omogenee più differenti delle due sopra dette. Di ognuna di esse furono tagliate dallo stesso pezzo due cubi, sui quali si fecero le esperienze di cui i risultati sono riuniti nella seguente tabella (1):

	Ghiaccio della prima specie		Ghiaccio della seconda specie	
	Cubo n. 1	Cubo n. 2	Cubo n. 1	Cubo n. 2
Dimensioni in cm. $2a =$	4,42	4,96	4,81	4,79
Decremento logaritmico 1ª serie . .	0,2219	0,1764	0,1896	0,1916
» 2ª »	0,2213	0,1783	0,1894	0,1910
» 3ª »	0,2216	0,1778	0,1884	1.1920
» 4ª »	0,2213	0,1771	0,1892	0,1918
Media	0,2215	0,1774	0,1892	0.1916
Coeffic. di conducibilità	0,307	0,309	0,312	0,313

Per vedere se la quantità di petrolio impiegata fosse sufficiente per realizzare la condizione delle superfici, che si era supposta, si aumentarono

(1) Il valore assunto per il prodotto $c \cdot \varrho$ è $0{,}505 \times 0{,}920$ come è generalmente ammesso nei trattati e formularî.

le dimensioni del cubo. Infatti un cubo maggiore si raffredda molto più lentamente, quindi il liquido a contatto delle superfici deve asportare nell' unità di tempo una minore quantità di calore; dovrebbe quindi bastare assai meno liquido. Siccome però si impiegò la stessa quantità di petrolio ed i risultati non furono dissimili dai precedenti, si può ritenere che nelle prime esperienze il petrolio fosse già sufficiente per mantenere le superfici alla temperatura voluta.

I risultati di tre esperienze eseguite su di un cubo della prima specie di ghiaccio, avente cm. 7,306 di lato, sono i seguenti:

Decremento logaritmico				Coefficiente di conducibilità
1ª esperienza	2ª esperienza	3ª esperienza	Media	
0,1600	0,1608	0,1601	0,1603	$k = 0,304$

Altre misure su ghiaccio omogeneo di diverse provenienze condussero sempre a risultati compresi fra 0,30 e 0,31.

Credo di poter quindi, come riassunto di questo breve studio, affermare che il coefficiente di conducibilità termica del ghiaccio è una quantità non del tutto invariabile, però generalmente compresa fra 0,30 e 0,31, essendo scelte come unità fondamentali il centimetro, il grammo, il minuto ed il grado centigrado.

Fisica terrestre. — *Risultati delle determinazioni magnetiche in Sicilia, e cenni sulle perturbazioni nelle isole vulcaniche e nei dintorni dell' Etna.* Nota di Luigi Palazzo, presentata dal Socio Tacchini.

Chimica. — *Due nuovi derivati del guaiacol.* Nota di S. di Boscogrande, presentata dal Socio Paternò.

Le precedenti Note saranno pubblicate nel prossimo fascicolo.

Istologia vegetale. — *Sull' albume e sul sospensore dei Lupinus.* Nota del dott. L. Buscalioni, presentata dal Corrispondente R. Pirotta [1].

L' Hofmeister, parlando dell' embriogenia del *Lupinus*, aveva accennato alla presenza nei semi di uno speciale sospensore facilmente dissociabile nei suoi elementi cellulari.

L' Hegelmaier, alcuni anni dopo, avendo ripreso lo studio dello istesso argomento venne a conclusioni diametralmente opposte a quelle del suo predecessore.

(1) R. Istituto Botanico di Roma.