ATTI

DELLA

REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCXCV.

1898

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME VII.

2° SEMESTRE

ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1898

di s e da un gruppo di s', contati due volte, dà ugualmente una g'_{4p-2} tanto su λ che su σ, e quindi risolve il problema proposto. Ma in questo caso è anche facile vedere che λ e σ sono birazionalmente identiche.

Supponendo λ e σ birazionalmente distinte, avremo dunque su γ tre serie g^{p-1}_{2p-1}: s, s', s'', senza gruppi comuni, le quali, contate due volte, appartengono ad una stessa g^{3p-2}_{4p-2}, la risoluzione del problema proposto dipende dalla costruzione di una g'_{4p-2} contenente tre gruppi di $2p-1$ punti, ciascuno contato due volte, contenuti risp. entro le serie s, s', s''. Tale costruzione si effettua in un numero finito di modi. Infatti si trasformi γ in una curva γ_1 d'ordine $4p-2$ di S_{3p-2}, mediante la nominata serie g^{3p-2}_{4p-2}; i gruppi della serie s verranno dati su γ_1 da iperpiani tangenti in $2p-1$ punti, formanti una certa serie s_1, ∞^{p-1}. Analogamente si avranno altre due serie ∞^{p-1} di iperpiani: s'_1, s''_1, in corrispondenza alle serie s', s'' di γ; e le tre serie di iperpiani s_1 s'_1 s''_1 non avranno, due a due, alcun iperpiano comune. Ora uno spazio S_{3p-4} che sia comune a tre iperpiani appartenenti risp. alle serie s_1, s'_1, s''_1 è base di un fascio d'iperpiani secante sopra γ_1 una g'_{4p-2} che contiene tre gruppi di $2p-1$ punti, ciascuno contato due volte, risp. contenuti in s, s', s''. Di tali S_{3p-4} ve n'è un numero finito che è il prodotto delle classi delle tre serie d'iperpiani considerate. Ciò si vede più chiaramente eseguendo una trasformazione per dualità. Infatti si hanno allora da determinare le rette dello S_{3p-4} che incontrano tre varietà V_{p-1}, di dimensione $p-1$, senza punti comuni; tali rette si ottengono segando una delle V_{p-1} colla varietà V_{2p-3} delle rette congiungenti i punti delle altre due.

Pertanto resta risoluto il problema proposto.

Chimica fisica. — *Nuove considerazioni sugli equilibrî fisici nelle miscele isomorfe.* Nota di Giuseppe Bruni, presentata dal Socio G. Ciamician.

In un lavoro precedente [1] io ho studiato i fenomeni di equilibrio fisico nelle miscele isomorfe ed ho mostrato come le regole poste da Küster [2] intorno a questi fenomeni non siano accettabili.

Io ho segnatamente preso in esame la seconda regola di Küster, la quale dice che per miscele di sostanze perfettamente isomorfe la fase solida che si separa nel congelamento ha la stessa composizione della liquida. Ho mostrato che questa regola è contraria sia ai dati sperimentali come alle speculazioni teoriche, ed ho particolarmente rilevato come essa sia in contraddizione con la formola che secondo Beckmann [3] rappresenta i fenomeni che avvengono nella separazione di una soluzione solida.

[1] Rendic. di questa Accad., 1898, 2° sem., 138.
[2] Zeitschr. f. physik. Ch. V, 601; VIII, 584; XII, 508; XVI, 525; XVII, 357.
[3] Zeitschr. f. physik. Ch. XXII, 612.

Potrebbe dunque sembrare inutile il cercare nuovi argomenti per dimostrare erronea questa regola. Però il provare in modo assolutamente rigoroso tale erroneità ha, a mio avviso, un' importanza considerevole. Fu infatti certamente il comportamento che in base a questa regola spetterebbe alle miscele isomorfe, e (che sarebbe in contraddizione colla teoria di van 't Hoff sulle soluzioni solide), l'argomento principale che spinse Küster a sostenere il principio che le miscele isomorfe non debbano considerarsi come soluzioni solide nel senso della teoria di van 't Hoff. Questa tesi fu poscia (almeno implicitamente) abbandonata da Küster; ma essa viene ora ripresa e sostenuta da Bodländer in una monografia () pubblicata contemporaneamente al mio succitato lavoro.

Una dimostrazione rigorosa della seconda regola di Küster non deve quindi sembrare inutile. Una tale dimostrazione può trarsi da un teorema di J. Willard Gibbs (2), illustrato poscia e più esplicitamente esposto da Duhem (3).

Questo teorema si riferisce ai sistemi di due componenti coesistenti in due fasi. Esso si dimostra in base a deduzioni termodinamiche e si enuncia così: « *In un sistema di due fasi coesistenti, è necessario e sufficiente che* « *le due fasi abbiano la stessa composizione perchè a pressione costante* « *la temperatura sia un massimo od un minimo* ».

Questo punto di massimo o di minimo nella curva di equilibrio rappresenta un sistema in equilibrio non più stabile ma indifferente, e secondo la proposta di Duhem esso può essere chiamato *punto indifferente*.

Una dimostrazione di tale principio nel caso speciale dei sistemi che constano di una fase liquida e di una fase gassosa venne pure data da Duhem (4), e per questo caso speciale esso venne verificato sperimentalmente nelle note esperienze di D. Konowalow (5).

La dimostrazione di Gibbs è però suscettibile di un' applicazione più generale, poichè essa vale pei sistemi di due componenti coesistenti in due fasi, in qualunque stato d'aggregazione queste si trovino.

Nel caso di sistemi composti da una fase solida ed una liquida, il suddetto teorema venne verificato sperimentalmente più volte, e citerò a questo proposito le esperienze di Bakuis Roozeboom sulla solubilità dei sali idrati nell' acqua (6).

(1) Ueber feste Lösungen. Neues Jahrbuch f. Miner., Geol., u. Paläont.. XII, 92.

(2) Transact. Connecticut Academy, III, 155; Thermodynamische Studien (deutsch v. W. Ostwald), pag. 118.

(3) Zeitschr. f. physik. Ch. VIII, 337.

(4) Annales de l'École normale sup. [3] IV, 12; VI, 153.

(5) Wied. Ann. XIV, 314, 219.

(6) Zeitschr. f. physik. Ch. X, 477.

Applichiamo ora tale teorema al caso del congelamento delle miscele isomorfe, e confrontiamolo colla seconda regola di Küster. Questa dice che corrispondentemente a tutti i punti della curva di congelamento, si separano fasi solide che hanno la stessa composizione della liquida; il teorema di Gibbs dice che è sufficiente l'uguaglianza di composizione fra le due fasi, perchè a pressione costante si abbia un massimo od un minimo di temperatura.

La contraddizione fra le due proposizioni è evidente; e poichè l'esperienza e la teoria dimostrano che nelle curve di congelamento delle miscele isomorfe non si hanno punti di massimo nè di minimo, si deduce facilmente e sicuramente che in nessun punto di tale curva può separarsi una fase solida che abbia la stessa composizione della liquida.

In un solo caso potrebbe verificarsi la regola di Küster: quando la curva di congelamento per una pressione data fosse parallela all'asse delle concentrazioni; cioè quando i due componenti abbiano la stessa temperatura di congelamento, ed aggiunti l'uno nell'altro non producano in questa alcuna variazione. Questo era già stato dedotto da me applicando a tale caso la formola di Beckmann. E difatti Küster potè verificare approssimativamente la sua regola solo in casi che si accostano alle condizioni suindicate.

Così viene dimostrata l'erroneità della regola di Küster, e viene così eliminata un'apparente contraddizione fra il comportamento delle miscele isomorfe e la teoria delle soluzioni solide.

P. B.