tendere ad un minimo. Quanto grandi siano queste costanti per i singoli solidi non ci è ancor noto; ma alcune esperienze e certe deduzioni del Quincke fanno credere che in molti casi esse abbiano valori fortissimi. Ora quando si umetta una polvere, la superficie libera del solido viene sostituita dalla superficie di contatto solido-liquido, e viene aggiunta una superficie di contatto liquido-aria. La produzione di quest'ultima superficie impegna del calore, che peraltro è piccolissima cosa: invece può essere molto considerevole lo sviluppo di calore che consegue alla diminuzione di energia potenziale nell'altra parte del processo ».

IL CALORE SPECIFICO DEI GAS,

di A. BATTELLI.

(Largo Sunto del Rapporto presentato al Congresso internazionale di fisica
riunito a Parigi nel 1900).

Nella termodinamica ha grande importanza il conoscere non solo il valore dei due calori specifici dei gas, ma anche in qual modo essi varino al variare della temperatura e della pressione. Infatti, mentre per esempio, la differenza $C_p - C_v$ comparisce nella relazione classica che servì al Meyer per determinare l'equivalente meccanico del calore, è noto come recenti ricerche abbiano portato a concludere, che lo studio termodinamico d'un fluido è completo, quando se ne conosca la legge della compressibilità e della dilatazione, e l'influenza che la temperatura esercita sul calore specifico a volume costante. Si comprende perciò come molti fisici si siano occupati anche in questi ultimi anni di ricerche calorimetriche sui fluidi, sia per verificare risultati anteriori, migliorando i metodi di osservazione, sia per estendere le nostre cognizioni in proposito, variando le condizioni di pressione e di temperatura entro limiti assai estesi.

1) N. Cimento, T. 6, 1897, pag. 58. — T. 7, 1898, pag. 396. — T. 11, 1900, pag. 353.

Le misure più antiche si riferivano alla determinazione dei calori specifici dei gas, ma non avevano per scopo di ricavare la dipendenza di quei calori dalla pressione e dalla temperatura. Le prime ricerche eseguite in questa direzione sono quelle di Joule e Thomson, cui fecero seguito quelle importantissime del Regnault e di molti altri fisici, che servirono a stabilire in qual modo le due capacità termiche dei fluidi dipendano dalla pressione e dalla temperatura.

In molti dei lavori, eseguiti a tale scopo, è studiata contemporaneamente l'influenza di quelle due cause; in alcuni sono studiati i calori specifici dei gas insieme a quelli dei vapori, e in altri è introdotto il concetto del calore specifico molecolare.

Anzichè passare in rassegna tutti quei lavori per ordine cronologico crediamo più conveniente esaminare complessivamente i risultati ottenuti in ciascun ordine di studi.

Dipendenza dei calori specifici dei gas dalla pressione.

Nello stato attuale degli studi possiamo concludere con sicurezza che tanto C_p che C_v variano notevolmente col variare della pressione. Questo risultato già ottenuto da Joule e da Thomson, fu contraddetto dai lavori di Regnault. Le classiche esperienze di questo fisico, stabilirono in maniera sicura i valori di C_p per molti gas, non riuscirono però a mettere in evidenza la sua variazione con la pressione.

Ciò è dovuto al raffreddamento subito dal gas nel calorimetro per la diminuzione di pressione e più ancora perchè il gas uscendo dal calorimetro non ne aveva assunta la temperatura, ma conservava un eccesso di calore; eccesso che (contrariamente a quanto ammette Regnault) doveva essere maggiore con le pressioni più elevate. Queste cause d'errore furono notate dal Lussana e dal Leduc. Il Lussana in una importante serie di ricerche sui calori specifici dei gas, giunse alla conclusione, che C_p , per l'aria, aumenta con la pressione, tendendo verso un massimo, che sarebbe raggiunto a 395 atm., ammettendo che la formula da lui usata, valesse anche a

quella pressione. Per gli altri gas l'aumento è tanto maggiore, quanto più si allontanano dalla legge di Boyle.

Questa dipendenza di C_p dalla pressione, sfuggita al Regnault, oltrechè nei risultati ottenuti dal Lussana, trova la conferma in altri lavori non solo sperimentali, ma anche teorici. Fra questi ultimi citeremo quelli di Donnini che stabilisce dovere $\frac{C_p}{C_v}$ diminuire al crescere della pressione, e

del De Heen il quale trova che le variazioni osservate nel calore specifico con la pressione devono essere dello stesso genere di quelle che si hanno nella compressibilità, e che il calore specifico deve con l'aumentare della pressione, dapprima aumentare, fino a raggiungere un massimo, e poi diminuire.

Fra le ricerche sperimentali, a tacere di quelle del Margules dalle quali risulta che C_p aumenta per la CO_2 di 0,002 per ogni atmosfera, sono degne di nota le esperienze del Joly, eseguite col calorimetro a condensazione. L'estrema cura che appone in queste ricerche nell'allontanare ogni causa di errore e nel tenerne conto ogni qualvolta è impossibile eliminarle, ispirano fiducia nei risultati ottenuti; che sono i seguenti: il calore specifico C_v a volume costante, aumenta coll'aumentare della densità, tanto per l'aria che per la CO_2 , ma in modo più notevole per quest'ultima. Per l'idrogeno invece, C_v diminuisce coll'aumentare della densità. Altre conferme si hanno dalle esperienze del Witkowski eseguite a temperature comprese fra -50 e -146° , secondo il quale il valore di C_p per l'aria cresce con l'aumentare della pressione tanto più rapidamente quanto minore è la temperatura; e da quelle di Amagat che trova per C_p valori assai concordanti con quelli del Lussana, e il quale conclude che $C_p - C_v$ deve presentare per l'aria, per l'H e per la CO_2 un massimo, che necessariamente compete al valore di C_p . Anche il Linde trova che C_p deve pei gas aumentare con la pressione.

Finalmente l'Amagat dall'andamento che hanno le isoterme per la CO_2 fra 0 e 260° e per pressioni da 1 a 1000 atm. trova che C_p aumenta con la pressione da prima rapidamente (specialmente per basse temperature), poi meno rapidamente,

acquista un massimo alla pressione corrispondente all' intersezione dell' isoterma con l' asse delle pressioni, e poi diminuisce da prima rapidamente, poi più lentamente quando la pressione continua a crescere.

Dall' insieme delle ricerche accennate sopra, se apparisce che indubbiamente i calori specifici dei gas variano con la pressione, non si ha peraltro il modo di stabilire con sicurezza la legge di quella variazione. Appare tuttavia probabile che il valore di C_p debba presentare un massimo; ed è notevole che mentre dall' Amagat questo massimo fu trovato per l' aria a circa 350 atm., con esperienze nelle quali la pressione variò da 1 a 2000 atm., dal Lussana era stato indicato a circa 395 atm. con una extrapolazione da una formola ottenuta con esperienze eseguite solamente fino a 100 atm.

Dipendenza dei calori specifici dei gas dalla temperatura.

Già dalle esperienze di Joule e Thomson e da quelle del Regnault si deduce che il calore specifico a pressione costante varia con la temperatura. A dir vero il Regnault concluse che tal variazione si verificava solamente pei gas che si allontanano dalla legge $p v = R T$, e che pei gas permanenti il valore di C_p non dipendeva dalla temperatura; ma l' influenza della temperatura è stata ormai messa fuori di dubbio da numerose ricerche.

Infatti, da quelle del Lussana risulta che tanto per l' aria quanto per la CO_2 , il valore di C_p cresce con la temperatura tanto più quanto maggiore è la pressione.

Da quelle del Joly si ha che C_v per la CO_2 diminuisce col l' aumentare della temperatura, e tanto più quanto più alta è la pressione. Le esperienze del Witkowski mostrano che C_p per l' aria mentre è sensibilmente indipendente dalla temperatura alla pressione atmosferica, cresce col diminuire della temperatura, tanto che già a 10 atm. dal valore 0,244 a -50° , passa a quello 0,408 a -140° . Anche E. Wiedemann trovò che pei gas che si allontanano dallo stato di gas perfetto, la variazione del calore specifico con la temperatura è assai sensibile e determina per diversi gas i coefficienti di variazione

con la temperatura per il calore specifico a volume costante. Il Winkelmann poi dalla conduttività calorifica dei gas trova che il valore del rapporto dei calori specifici a volume costante alle temperature di 100° e di 0° calcolato teoricamente è uguale a quello determinato direttamente pei calori specifici a volume costante. Finalmente il Wüllner determina col metodo di Kundt il rapporto fra i due calori specifici di parecchi gas alle temperature 0 e 100°, per dedurne i coefficienti di variazione colla temperatura del calore specifico a volume costante, facendo uso dei coefficienti di temperatura del calore specifico a pressione costante dati dal Wiedemann; i valori ottenuti li confronta con quelli dati dal Winkelmann, ed ottiene una sorprendente verifica delle diverse idee teoriche che condussero a queste belle ricerche.

Calori specifici dei vapori; calore specifico molecolare.

Le misure che E. Wiedemann eseguì, con un metodo simile a quello del Regnault, sul calore specifico dei vapori, lo portarono alla conclusione che la variazione di quei calori specifici con la temperatura deve essere dello stesso ordine di grandezza della variazione di quello dei rispettivi liquidi.

Il Moutier riprendendo una formola data dal Clausius e dallo Zenner, dimostra che si può porre pei vapori saturi

$$\gamma = C + \frac{dL}{d\Theta} - \frac{L}{\Theta}$$

dove è γ il calore specifico del vapore saturo, C quello del liquido sotto la pressione del proprio vapore, L il calore di vaporizzazione del liquido alla temperatura assoluta Θ .

Altri lavori teorici furono pubblicati sull'argomento, ad es. quello del Pellat il quale stabilisce la dipendenza oltre che dalla temperatura anche dalla pressione pel calore specifico dei vapori a pressione costante e del Van der Waals e di Bouty, i quali cercano di fissare le ragioni per cui il calore specifico dei vapori saturi è in qualche serie positivo e in altre negativo. E cioè: il calore specifico dei vapori saturi

sarebbe negativo per quei vapori che hanno piccolo peso atomico, e positivo se il peso atomico è grande.

Le ricerche di Regnault si estesero anche ai vapori; ma i risultati numerici da lui ottenuti non sono in perfetta concordanza con quelli che si calcolerebbero in base alla teoria cinetica dei gas, secondo la quale il prodotto del peso molecolare pel calore specifico è costante. Il Macfarlane Gray cerca le ragioni di queste divergenze in una inesatta interpretazione dei risultati del Regnault, facendo notare che a questo risultato conviene apportare una correzione per le differenti quantità di liquidi che restan sospese nel vapore a seconda della differente temperatura. Tenendo conto di ciò si ha perfetta concordanza fra i valori calcolati e quelli osservati.

Lo studio del calore *specifico molecolare* è stato di poi oggetto di una serie importante di lavori.

Così Mallard e Le Chatelier e Berthelot e Vieille misurarono il calore specifico molecolare dei gas e dei vapori ad altissime temperature, sia a volume costante che a pressione costante, determinando la temperatura di combustione di miscugli gassosi esplosivi, da prima puri, e poi inquinati da quantità note di gas inerti.

Da queste ricerche risultò che il calore specifico molecolare aumenta fortemente coll'aumentare della temperatura; che per i gas così detti permanenti, il coefficiente di temperatura è lo stesso per tutti e minore che per gli altri; che il calore specifico molecolare dei gas a volume costante è indipendente dalla pressione anche se questa raggiunge limiti molto elevati; ed infine che il calore specifico molecolare col diminuire della temperatura diminuisce per tutti, ma che però tendè verso un valore unico che si raggiunge alla temperatura dello zero assoluto.

Le obiezioni, che furon sollevate contro le conclusioni ora dette, dal Clark, il quale riteneva che la combustione continuasse anche dopo che è stata raggiunta la pressione più alta osservata, sembrano rimosse dalle esperienze dello Stimpft che confermarono pienamente i risultati di Mallard e Le Chatelier.

Invece più recentemente il Fligner discutendo i lavori di Mallard e Le Chatelier, e di Berthelot e Vieille crede di poter concludere che in seguito ad una causa d'errore sistematica i risultati di Mallard e Le Chatelier riescono un poco troppo grandi e che tali esperienze interpretate al loro giusto valore fanno ritenere che il calore specifico molecolare dei gas rimanga sensibilmente costante fino verso 2000°.

Da altre esperienze di Berthelot e Ogier eseguite sui vapori di acido acetico fra 147° e 291°, risulta che il calore specifico molecolare per questo vapore diminuisce abbastanza rapidamente coll' aumentare della temperatura, raggiungendo fra 260° e 300° un valore molto prossimo a quello che si calcolerebbe dalla somma dei calori specifici dei singoli elementi che compongono questa sostanza.

Dal confronto delle proprietà termiche dei gas con la loro costituzione chimica, il Berthelot giunge poi alla conclusione che i calori specifici molecolari dei gas semplici a volume costante sono con molta approssimazione proporzionali al numero degli atomi contenuti nella molecola.

Anche Hertschmann cercò di dar ragione della divergenza offerta dai gas dalla legge del Clausius, secondo la quale deve esser costante il quoziente fra il calore molecolare ed il numero degli atomi della molecola. Al medesimo scopo tende pure il Mendelejeff il quale sostituì nella legge di Clausius al calore specifico a volume costante quello a pressione costante. La questione venne poi ulteriormente ripresa a proposito delle importanti determinazioni di Kundt e Warburg sul valore del rapporto dei due calori specifici pei vapori di Hg, dando luogo ad un notevole dibattito fra questi due fisici e il Naumann, in seguito al quale quest' ultimo mostra che pei gas monatomici si deve prendere uguale a zero il valore di n nelle formole da lui date

$$\gamma = (n + 5) 0,034 \qquad \gamma' = (n + 3) 0,034$$

dove γ e γ' rappresentano i calori specifici a pressione costante, ed n il numero degli atomi esistenti nella molecola.

Noteremo finalmente che del vapor d' acqua sopra riscaldato si occuparono Ewing e Dunkerley e il Tumlinz. Que-

st' ultimo, riportandosi alle esperienze eseguite dall' Hirn e dal Cazin sulla dilatazione del vapor acqueo ne calcola il valore di C_p per pressioni che variano da 1,4 a 4,4 atm. e trova che in quest' intervallo il valore di C_p fra limiti di temperatura che necessariamente aumentano con l' aumentare della pressione, si mantiene pressochè costante, oscillando attorno ad un valor medio di 0,5256 con una differenza massima che sale al 3 per cento circa. Ne conclude che il calore specifico del vapor d' acqua a pressione costante ha per ogni pressione lo stesso valore medio a partire dal limite di condensazione fino a quella adiabatica che si riferisce al limite di condensazione nel punto $\vartheta = 100^\circ$ e $p = 1$ atm.

Altre ricerche.

Fra i lavori d' indole teorica che si riferiscono ai calori specifici, è da notare quello di Bogaewsky il quale, osservando che l' equazione nota

$$C_p - C_v = A T \frac{dp}{d\vartheta} \frac{dv}{d\vartheta}$$

unita alla legge Boyle-Gay-Lussac porterebbe alla conclusione che $C_p - C_v$ sarebbe una costante indipendente dalla natura del gas — ciò che l' esperienza non verifica — cerca di modificare la detta equazione con quella del Van der Waals, e giunge ad una espressione secondo la quale C_p diventerebbe minore di C_v per certe temperature inferiori alla critica. Anche Quesneville cercò di modificare la nota relazione data dal Clausius fra i due calori specifici dei gas onde renderla meglio corrispondente ai gas composti.

E di altri studi sperimentali crediamo utile far cenno : cioè di quelli di Beketoff, e di Roberts e Wright, sull' idrogeno occluso nel palladio.

Il Beketoff dopo di aver saturato con gr. 0,1418 di idrogeno un pezzo di palladio del peso di gr. 25,0938, determinò il calore specifico della lega col metodo delle mescolanze e ne dedusse per l' idrogeno il calore specifico 5,88, facendo

notare che questo valore deve essere risultato un poco minore del vero.

In questo stato l'idrogeno avrebbe adunque un calore specifico maggiore di quello che ha nello stato gasoso.

Roberts e Wright determinarono il calore specifico del palladio idrogenato e trovarono per l'idrogeno occluso valori sempre di più in più bassi quanto maggiore era la quantità di idrogeno occluso. Ne concludono perciò che le prime porzioni di idrogeno assorbito lo sono allo stato liquido, ed in seguito allo stato gasoso.

Sulle misure del rapporto $\frac{C_p}{C_v}$.

Come la misura diretta dei calori specifici, sia a pressione costante che a volume costante, diede luogo a numerosissime ricerche, così altrettanto numerosi furono i lavori che vennero eseguiti per determinare il rapporto fra questi due calori specifici. Da quando il Laplace introdusse nella scienza la nozione di questo rapporto per render la velocità del suono misurato nell'aria concordante col valore calcolato da Newton, e dopo che Dulong, Regnault etc. conservarono che, stante la difficoltà di ottenere con precisione il valore di C_v da esperienze dirette, per conoscere questo valore stesso occorreva determinare C_p e il rapporto $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$, moltissimi fisici si occuparono di questa ricerca, tanto più che la cognizione del valore di γ è di per se stessa di somma importanza in molte questioni di termodinamica.

Tutti i lavori fatti a tale scopo si possono peraltro raggruppare in pochi tipi; anzi si potrebbe dire che quasi tutte le ricerche si riducono le une a seguire una trasformazione adiabatica, e le altre ad applicare la formola di Laplace determinando la velocità del suono nei gas per dedurne il valore di γ .

Laplace e Poisson mostrarono come potesse dedursi il valore di γ dalla esperienza di Clement e Desormes. Qui, anzichè riportare quei calcoli, giova far notare che quella esperienza

si riduce a misurare in due stati diversi i valori di p e di v che compariscono nella equazione

$$(1) \quad p v^\gamma = \text{costante}$$

di un'adiabatica, e che il valore di γ se ne deduce colla relazione

$$(2) \quad \gamma = \frac{\log p_1 - \log p_2}{\log v_2 - \log v_1}.$$

Siccome però l'esperienza non dà il valore di v_2 , così al rapporto dei volumi si costituisce quello delle pressioni osservate a temperatura costante, e precisamente di quelle p_1 e p_2 osservate nella prima e nell'ultima fase dell'esperienza, di modo che si ha

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{p_1}{p_2},$$

e quindi

$$\gamma = \frac{\log p_1 - \log p_2}{\log p_1 - \log p_3}.$$

Col metodo derivante dall'esperienza di Clement e Desormes furono eseguite numerose determinazioni di γ . Citeremo quelle di Gay-Lussac e Walter, di Weisbach, di Masson, dell'Hirn, del Duprè, e del Cazin fatte tutte con lo stesso processo, e senza giungere a risultati decisivi.

Il Kohlrausch e dopo di lui il Röntgen e il De Lucchi preoccupandosi delle difficoltà di ottenere con esattezza il valore di p_2 , adoprarono manometri metallici per studiare il modo col quale varia la pressione col tempo durante l'esperienza. Ma nemmeno i risultati di queste esperienze sono accettabili, come non lo sono quelli di Amagat, di Regnault, del Kurg e del Moutier.

In tutte le esperienze eseguite col metodo di Clement e Desormes, anzichè il rapporto dei volumi che compariscono nella (2) fu determinato quello delle pressioni corrispondenti; il Witte invece determinò il valore di γ riducendo un volume noto v_1 di gas ad un altro volume noto v_2 e misurando

le pressioni corrispondenti. Ma pel ritardo inevitabile che nelle sue esperienze si ha fra il momento in cui il gas raggiunge il volume v_2 e quello in cui se ne determina la pressione, i risultati ottenuti sono meno esatti dei precedenti; e minori di quelli ora accettati furono parimenti i valori di γ ottenuti con metodo analogo da Amagat.

Altro metodo sperimentale, fondato sempre sulla compressione e rarefazione adiabatica del gas, è quello della durata diversa che hanno le oscillazioni di una colonna di mercurio, quando il tubo ad U in cui si compiono è aperto da due parti o è chiuso da una con un palloncino pieno di gas. L' Assman che propose ed attuò questo metodo, dimostra che se λ è l'altezza della colonna di gas contenuta nel raro o chiuso, h la pressione barometrica al momento dell'esperienza, e θ e θ_1 le durate d'oscillazione nei due casi, si ha

$$\gamma = \frac{2\lambda}{h} \left[\left(\frac{\theta}{\theta_1} \right)^2 - 1 \right].$$

Egli ottenne per l'aria, in due serie di esperienze, i valori 1,421 e 1,427.

Altri metodi per la ricerca di γ si hanno combinando l'equazione di una adiabatica con quella

$$p v = R T$$

caratteristica dei gas perfetti; poichè in tal modo si arriva facilmente ad una delle relazioni:

$$\frac{\theta_1}{\theta_2} = \left(\frac{v_2}{v_1} \right)^{\gamma-1}, \quad \frac{\theta_2}{\theta_1} = \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}},$$

nelle quali i valori affetti dagli indici 1 e 2 si riferiscono a due stati della medesima massa gasosa. È quindi evidente che misurando in questi due stati sia le temperature e i volumi, sia le temperature e le pressioni, si potrà calcolare il valore di γ .

Ciò fu fatto da prima da Favre e Silbermann poi con mezzi migliori di osservazione da Lummer e Pringsheim i quali ultimi facevano variare la pressione del gas fra due

limiti ben determinati, e ne misuravano la temperatura o con le variazioni di resistenza elettrica di una spirale di sottil filo di argento, o con un bolometro. Ma anche queste, come tutte le esperienze precedenti, suppongono che si possa far uso di formole che valgono solo pei gas perfetti.

Misure assai precise furono eseguite dal Maneuvrier con un metodo fondato sul teorema del Reech, secondo il quale si ha

$$\gamma = \frac{dp_q}{dp_i}:$$

cioè γ è il rapporto fra le variazioni che subisce la pressione di un gas che sia assoggettato ad una stessa variazione di volume prima per via adiabatica, poi per via isotermica. Il Maneuvrier ottenne con tal metodo i valori seguenti:

aria atmosferica	$\gamma = 1,3924$
anidride carbonica	$\gamma = 1,298$
idrogeno	$\gamma = 1,384$

Lo stesso metodo fu poi seguito da Maneuvrier e Fournier per l'acetilene.

Accenneremo infine, che, indipendentemente da qualunque formola termodinamica il valore di γ fu determinato da Jamin e Richard comunicando una stessa quantità di calore, mediante il riscaldamento di un filo percorso da una corrente elettrica, ad una massa di gas che una volta si riscalda a volume costante, un'altra a pressione costante. È facile vedere che se i coefficienti di dilatazione del gas a pressione costante e a volume costante si suppongono uguali, si ha

$$\frac{C_p}{C_v} = \frac{\frac{\Delta H}{H}}{\frac{\Delta V}{V}},$$

essendo ΔH la variazione della pressione, e ΔV quella del volume.

Questo metodo dette per l'aria e l'idrogeno $\gamma = 1,41$ e per le CO_2 , $\gamma = 1,29$, ben concordanti con i valori che si deducono col metodo indiretto dalla misura della velocità del suono.

Le ricerche fatte con questo metodo, cioè mediante la misura della velocità del suono, si basano sulla relazione (che si deduce dalla formola di Nēwton modificata da Laplace):

$$\frac{V}{V_1} = \frac{n\lambda}{n_1\lambda_1} = \sqrt{\frac{\Theta}{\Theta'} \frac{d'}{d} \frac{\gamma}{\gamma'}}$$

ove n ed n_1 sono i numeri di vibrazioni nell'unità di tempo corrispondenti ad un determinato suono, λ e λ_1 le rispettive lunghezze d'onda, d e d' le densità, T e T' le temperature assolute, γ e γ' i rapporti dei due calori specifici in due gas diversi.

Di questo metodo si servirono Dulong e Masson. Il Martini invece dedusse il valore di γ pel cloro misurando la lunghezza di una colonna di cloro che è capace di rinforzare un dato suono.

Collo stesso metodo della risonanza fu determinato incidentalmente il valore di γ per diversi gas e pel vapor acqueo, anche da J. Webster Low.

Altre esperienze notevoli son quelle del Kundt che misurò la velocità del suono ne' diversi gas col metodo ben noto delle figure che una polvere forma in un tubo che rende un suono. Del metodo del Kundt si servirono poi anche il Kayser, che per l'aria trovò il valore $\gamma = 1,4106$; e lo Strecker le cui ricerche avevano per scopo di verificare le formole del Clausius e del Boltzman, sulla costituzione molecolare dei gas. Lo Strecker trovò che γ ha per i gas biatomici Cl, Br, I valori diversi da quelli che ha per gli altri gas biatomici.

Pure col metodo di Kundt, ma tenendo conto delle divergenze che i gas offrono dalla legge di Boyle, furono eseguite delle ricerche per vari gas e vapori da Capstick, il quale trovò che i gas che appartengono ad uno stesso gruppo per la loro composizione molecolare, hanno lo stesso valore di γ .

Anche A. Daniel e Pierron misurarono γ per l'etano coi due metodi di Clement e Desormes e di Kundt, mentre pel propano e l'isobutano usarono solamente il metodo Kundt.

Pei vapori d'acqua, d'alcole e di etere il valore di γ fu determinato da Neyreneuf misurando la lunghezza d'onda con

un metodo diverso da quello del Kundt, ed anche da Beyme ma con risultati poco soddisfacenti.

Oltre alle ricerche sperimentali dirette a determinare il valore di γ , questo fu in modi svariati calcolato anche in base a relazioni termodinamiche da altri elementi.

Così l'Hirn lo calcola dall'equivalente meccanico del calore; il Rankine dalla formola di Clausius:

$$C_p - C_v = \frac{R}{A};$$

il Buff dai dati del Regnault, dai rapporti di condensazione nella formazione dei gas composti, e dal calore di dilatazione; il Clausius dalla sua formola; il Moutier combinando l'equazione di un'adiabatica con la legge di Dulong e Petit; il Nichols con le stesse formole di termodinamica supponendo che i gas dilatandosi producano solamente lavoro esterno; il Mohr dalla formola che servì al Meyer per calcolare l'equivalente meccanico del calore; il Simon ritenendo che le molecole abbiano forma tetraedrica, e modificando in conseguenza le formole di Maxwell e del Boltzmann; il Moon riprendendo la formola del Meyer come osserva il Lodge; il Violi estendendo la modificazione apportata dal Ròiti alle formole del Boltzmann; l'Amagat fondandosi sui coefficienti di dilatazione a pressione e volume costanti, dedotti dalle sue isoterme; il Petrini partendo dalle formole del Boltzmann.

Dall'insieme di tutti i lavori sperimentali e teorici sopra accennati si può concludere che il valor medio più probabile di γ nelle condizioni ordinarie di temperatura e di pressione è

- per l'aria 1,402,
- per l'idrogeno 1,398,
- per l'anidride carbonica 1,301.

Variazioni di γ con la pressione e con la temperatura.

Non molto concordanti sono le conclusioni cui giunsero i diversi sperimentatori circa la dipendenza di γ dalla temperatura e dalla pressione.

Così mentre il Wilk trovò γ variabile con la pressione il Müller invece pei numerosi gas da lui studiati trovò γ indipendente dalla pressione e dalla temperatura, mentre pei vapori il valore di γ aumenterebbe, secondo il Müller, col diminuire della pressione e coll'aumentare della temperatura.

Il Kundt trovò γ indipendente dalla temperatura fra 0 e 100°; ma non così concluse il Wüllner secondo il quale γ dipenderebbe in generale dalla temperatura, e quei gas pei quali C_p è indipendente dalla temperatura, le variazioni di γ sarebbero piccole e dell'ordine di grandezza delle divergenze dalla legge di Mariotte.

Finalmente il Cohen trova che pel vapor acqueo soprariscaldato il valore di γ si mantiene costante fra 144° e 300°; mentre il Leduc calcolando γ per l'aria e per l'anidride carbonica fra 0 e 100° conclude per la invariabilità di γ per l'aria, ma trova una diminuzione abbastanza notevole per l'anidride carbonica.

Da questi risultati, e da quelli sopra riferiti circa le variazioni dei valori di C_p e di C_v , sembra potersi concludere che come C_p e C_v dipendono dalla pressione e dalla temperatura, altrettanto debba dirsi pel valore di γ . Ma le ricerche finora eseguite non ci fanno conoscere le leggi di tale variazione.

**SOPRA LA FORZA ELETTROMOTRICE DI ALCUNI SISTEMI DI PILE A CONCENTRAZIONE
E DI PILE RAME-ZINCO CON SOLVENTI ORGANICI.**

Nota preliminare di R. SALVADORI¹).

L'autore ha fatto alcune misure di forza elettromotrice di rame-zinco in soluzioni di acido cloridrico e di acido tricloroacetico secchi sciolti in vari solventi e nota che in alcuni casi come nelle soluzioni benzoliche e eteree non si ha alcuna dif-

¹) Sunto del Prof. Carrara dalla Gazzetta Chimica ital. t. 29, 1, 1899.