INFLUENZA DELLA PRESSIONE
SULLA CONDUCIBILITÀ CALORIFICA ED ELETTRICA
DEI METALLI E LA LEGGE DI WIEDEMANN-FRANZ.

Nota del PROF. SILVIO LUSSANA.

Fra le leggi che furono più discusse in questi ultimi anni vi è certamente quella formulata da Wiedemann e Franz nel 1854.

Enunciata dapprima come una legge puramente empirica venne più tardi a costituire, insieme alla legge del Lorenz, un importante appoggio alla teoria elettronica dei metalli. Da questa si deduce infatti che il rapporto fra le due conducibilità elettrica e calorifica è indipendente dalla natura del metallo ed è proporzionale alla temperatura assoluta.

Le ricerche sperimentali eseguite a questo proposito mostrarono, nel loro complesso, che queste leggi sono verificate e, cosa ancor più notevole, che il valore numerico di questo rapporto è eguale, almeno per l'ordine di grandezza, a quello che la teoria gli assegna.

Se non chè, esaminando più minutamente i fatti, si trovò che si presentano eccezioni, ed anche notevoli, specialmente per le leghe; per cui fu necessario ricorrere a diversi espedienti per porre la teoria d'accordo con i risultati sperimentali.

L'influenza della pressione sulla conducibilità elettrica fu già esaminata da diversi sperimentatori; era quindi interessante di ricercare quale è l'effetto che la pressione esercita sulla conducibilità calorifica. Egli è a questo scopo che intrapresi appunto le ricerche di cui espongo qui i risultati.

A queste feci seguire, come era ben naturale, anche alcune ricerche sulla conducibilità elettrica e sua variazione

con la pressione eseguite sugli stessi campioni, per potere con maggiore sicurezza esaminare la legge di W. F. ¹⁾).

Le ricerche tendenti a determinare l'influenza che una azione meccanica esercita sulla conducibilità calorifica si limitano, per quanto io sappia, a quelle del De Senarmont ²⁾ eseguite sul quarzo, su diverse qualità di vetri e sulla porcellana. Sottoponendo ad una pressione o ad una trazione in un determinato senso queste sostanze, il De Senarmont trova che la loro conducibilità diminuisce nel senso della pressione ed aumenta in quello di una trazione. In seguito H. Lees ³⁾ trova che la conducibilità calorifica del granito, del marmo e dell'ardesia varia insensibilmente con la pressione mentre aumenta notevolmente quella dell'arenaria. Più tardi N. H. Smith ⁴⁾ studia l'effetto della trazione e trova che la conducibilità termica aumenta per effetto di una trazione fino a raggiungere un massimo quando si raggiunge il limite di elasticità; dopo di che rimane costante nell'acciaio e nell'ottone e diminuisce di nuovo nel ferro e nel rame. Secondo questo autore la conducibilità elettrica varia in senso inverso con la trazione. Infine il Badior ⁵⁾ riprende in esame la questione della influenza di una pressione od una trazione in una determinata direzione nel vetro, nell'ardesia e nella gomma sulla conducibilità calorifica e giunge alla conseguenza che essa è nulla; cerca poscia di dimostrare che i risultati contrari del De

¹⁾ Per brevità indico con le sole iniziali i nomi di Wiedemann-Franz.

²⁾ De Senarmont. — « Experiences sur les modifications que le agents mecaniques impriment a la conducibilité des corps homogenes pour la chaleur ». (*Ann. d. chim. et d. phys.* XXIII, 457, 1848).

³⁾ H. Lees. — « Some preliminary experiments on the effect of pressure on the thermal conductivity. (*Manchester Mem. and Proc.* 43 (3) Nr. 8, 1898-1899). — « On the thermal conductivity of rocks at different pressures (*Nature*, 58, 532, 1898).

⁴⁾ N. F. Smith. — « The effect of Tension an Thermal and Electrical conductivity. (*Phil. Rev.*, 26, 200-201, 1908 e 28, 69-70, 1908).

⁵⁾ A. Badior. — Wärmeleitung bei künstlicher Anisotropie. (*Ann. d. Phys.* (4), 31, 737-757, 1910).

Senarmont erano dovuti all'influenza perturbatrice delle ganascie della morsa sulle isoterme.

Come si vede molto limitate sono le ricerche che tendono a studiare l'influenza delle deformazioni meccaniche sulla conducibilità calorifica, e le poche eseguite sono contraddittorie e si limitano ad esaminare il caso di una anisotropia prodotta da una azione meccanica senza occuparsi di quello più interessante, almeno rispetto alla struttura della materia, relativo ad una deformazione uniforme in tutti i sensi che da origine non ad una anisotropia artificiale ma ad una modificazione nello stato della materia senza abolire l'isotropia.

Per risolvere il problema feci uso di cilindri della sostanza da studiarsi aventi una lunghezza di 14 cm. ed un diametro di circa 14 mm. Vi praticai tre forellini, fra loro equidistanti, abbastanza profondi; e sul fondo di questi saldai le estremità di un sottil filo di constantana, avendo cura che la piccola quantità di saldatura usata non riempisse il forellino ma restasse solo sul fondo. Il cilindro, in una prima serie di esperienze, era saldato ad un'asta di rame o di acciaio AB (vedi fig. 1¹) terminata in un cono che si adattava all'apertura conica di un pezzo di ebanite o di avorio CC limitato esternamente da una superficie conica che si adattava alla sua volta ad altra apertura conica seguita da un foro cilindrico praticato nel pezzo di ferro omogeneo DD che serviva a chiudere l'imboccatura di un blocco di ferro omogeneo EE riunito all'apparecchio di compressione ed al manometro con chiusure coniche, quali uso da vari anni nelle mie ricerche.

I tre fili di constantana L, L, L uscivano dal blocco EE elettricamente isolati mediante tre dadi che riproducevano in piccolo la disposizione mediante la quale il filo AB sorte isolato dal blocco ¹).

¹) Non mi dilungo nel dare particolari a questo riguardo perchè queste parti si trovano già descritte e disegnate nel mio lavoro « Sul calore specifico dei liquidi a pressione costante per pressioni e temperature diverse ». (*Nuovo Cimento*, (6), IV, 222, 1912).

Infine un filo di rame *F* era saldato all'estremità del cilindro in esame e terminava all'estremità di un rubinetto a punta *G* ponendo così in comunicazione metallica il cilindro colla massa.

In questo caso il riscaldamento di una estremità dell'asta da studiarsi lo ottenni infilando su *A B* una piccola caldaia attraversata da una canna d'ottone il cui diametro interno era appena superiore a quello di *A B*. In seguito però ad alcuni in-

Fig. 1.

convenienti che si presentarono mi decisi a modificare il modo di riscaldamento ricorrendo al seguente artificio. Il cilindro da studiarsi *A B* (vedi fig. 2) è avvitato ad un blocchetto di ebanite *C C* fissato con una vite all'asta di acciaio *D D* di cui dissi prima. All'altra estremità di *A B* è fissato un disco di ottone al quale si unisce con viti un blocchetto di ebanite scavato nel suo interno e contenente una matassina di filo di nichelina lungo

circa due metri e del diametro di mm. 0,7 le cui estremità vanno rispettivamente all'asta di acciaio DD ed al cono di ferro omogeneo E. Una corrente di intensità adatta (variabile da due a tre decimi di Ampere a seconda dei casi) riscalda la spirale di nichelina e genera il calore che propagandosi nell'asta AB dà modo di confrontare le conducibilità calorifiche delle diverse sostanze che costituiscono AB e meglio ancora quelle di una stessa asta in condizioni diverse di pressione. Anche in questo caso il cilindro AB porta i tre fori posti ad egual distanza fra loro nei quali stanno saldate le estremità

Fig. 2.

dei fili di constantana che sortono isolati dal blocco nel modo che dissi sopra; di più un filo di rame FG poneva in comunicazione l'estremità del cilindro AB più lontana dalla spirale riscaldante col cono d'acciaio E e quindi colla massa.

Il metodo usato per la misura della conducibilità calorifica è quello ideato dal Biot ed applicato poi per la prima volta dal Despretz. Come si sa, indicando con t_1, t_2, t_3 , ecc. gli eccessi di temperatura su quella ambiente di punti successivi equidistanti di una sbarra riscaldata ad un estremo, che abbia raggiunto lo stato stazionario, si ha

$$\frac{t_1 + t_3}{t_2} = \frac{t_4 + t_6}{t_5} = \dots = \text{costante.}$$

Indicando questa costante con $2n$, con h e k le conducibilità calorifiche esterna ed interna della sbarra, con s l'area della sua sezione retta, con p il perimetro e con d la distanza fra i fori si ha:

$$\frac{ks}{hp} = \left[\frac{d}{\log [n + \sqrt{n^2 - 1}]} \right]^2.$$

Se si ha quindi una seconda sbarra per la quale si indichino con le stesse lettere munite di indice le grandezze analoghe si avrà:

$$\frac{k_1 s_1}{h_1 p_1} = \left[\frac{d_1}{\log [n_1 + \sqrt{n_1^2 - 1}]} \right]^2.$$

Da queste relazioni si ricava:

$$(1) \quad \frac{k}{k_1} \frac{s h_1 p_1}{s_1 h p} = \left\{ \frac{d \log [n_1 + \sqrt{n_1^2 - 1}]}{d_1 \log [n + \sqrt{n^2 - 1}]} \right\}^2.$$

Se infine le due sbarre hanno la stessa sezione, e quindi lo stesso perimetro, e se si praticano in esse fori alle stesse distanze ne risulterà:

$$(2) \quad \frac{k}{k_1} = \frac{h}{h_1} \left\{ \frac{\log [n_1 + \sqrt{n_1^2 - 1}]}{\log [n + \sqrt{n^2 - 1}]} \right\}^2.$$

Per diminuire l'incertezza che deriva alla determinazione di $2n$ dal fatto che i tre punti successivi della sbarra nei quali si misurano gli eccessi di temperatura sull'ambiente possono non essere a distanze perfettamente eguali fra loro e più che altro eguali a quelle dei punti corrispondenti della sbarra di confronto, si usa appunto praticare nella sbarra parecchi di questi fori onde poter calcolare diversi valori di $2n$ dei quali prendere poi la media. Nel caso mio ciò, se non era assolutamente impossibile, riusciva però estremamente difficile per la complicazione che ciascun foro portava con se richiedendo una disposizione speciale per fare uscire isolato il filo di constantana dal blocco di ferro omogeneo entro il quale era rinchiusa la sbarra. Mi sono quindi limitato ai

soli tre fori strettamente necessari, tenendo conto del fatto che nel mio caso, avendo specialmente per scopo di studiare la conducibilità di *una stessa sbarra* assoggettata a varie pressioni, veniva ad essere soddisfatta la condizione della equidistanza dei fori nelle sbarre che si confrontano; e che oltre a ciò le altre condizioni richieste per la applicazione della (2) erano pure nel mio caso rigorosamente soddisfatte, se si fa astrazione dalla variazione di dimensione che soffre la sbarra per effetto della pressione.

Se si vuole del resto tener conto di questa variazione basta applicare senz'altro la (1) dove si possono esprimere perimetro e sezione della sbarra in funzione del raggio. Indicando infatti con r questo raggio alla pressione atmosferica e con α il coefficiente di compressibilità lineare della sostanza si ha:

$$p_1 = 2\pi r \quad ; \quad s_1 = \pi r^2 \quad ; \quad p = 2\pi r(1 - \alpha P) \quad ; \quad s = \pi r^2(1 - \alpha P)^2 \\ d = d_1(1 - \alpha P)$$

essendo $P + 1$ la pressione alla quale corrisponde la conducibilità calorifica k ; e quindi:

$$(3) \quad \frac{k}{k_1} = \frac{h}{h_1}(1 - \alpha P) \left\{ \frac{\log [n_1 + \sqrt{n_1^2 - 1}]}{\log [n + \sqrt{n^2 - 1}]} \right\}^2.$$

Il coefficiente di correzione dunque, per quanto riguarda le variazioni delle dimensioni per effetto della pressione, è $1 - \alpha P$.

La misura dell'aumento di temperatura che subiscono i tre punti della sbarra per effetto del riscaldamento di un suo estremo, lo feci, come si comprende da quanto ho fin qui detto, per via termoelettrica, essendo ciascun circuito termoelettrico costituito dal filo di constantana, dalla sbarra, dal filo di rame A B (fig. 1) od F G se A B era di acciaio (fig. 2) e da un conduttore di rame che dalla massa di tutto l'apparecchio andava all'estremità libera del filo di constantana attraverso al galvanometro. Il punto di unione tra il filo di con-

stantana e la conduttura di rame lo tenni immerso in un bagno ad olio, a contatto col blocco di ferro EE, la cui temperatura era data da un termometro in esso immerso. In questo circuito termoelettrico, come si vede, si trovano inclusi tre contatti fra metalli diversi rappresentati dai due estremi del filo di constantana uniti rispettivamente colla sbarra e col conduttore di rame, e dal contatto fra la sbarra ed i fili di rame AB od FG supposto che la massa si trovi ad una temperatura uniforme. Di questi tre contatti praticamente è trascurabile quello fra AB od FG e la sbarra perchè i metalli studiati sono tutti nella scala termoelettrica prossimi al rame mentre riescono notevolmente distanti dalla constantana. Ne viene che la deviazione osservata nel galvanometro dipende pressochè esclusivamente dalla differenza di temperatura fra le saldature agli estremi del filo di constantana. Essa misura dunque l'eccesso di temperatura del punto della sbarra nel quale era saldato il filo di constantana sull'ambiente, essendo appunto il bagno ad olio nel quale era immersa l'altra saldatura mantenuto alla temperatura ambiente.

La sensibilità raggiunta in questo modo nella misura della temperatura era sufficiente perchè mi permetteva di assicurare il centesimo di grado. La differenza di un grado fra le saldature della coppia Rame-Constantana dava infatti al galvanometro una deviazione corrispondente a 9,75 divisioni della scala mentre la grandezza delle divisioni permetteva di rilevarne comodamente i cinque centesimi.

Come si vede dalla descrizione sommaria dell'apparecchio usato, la sbarra in esame era immersa nell'olio che riempiva tutto l'apparecchio e serviva a trasmettere la pressione; lo strato d'olio che separava la sbarra dal blocco di ferro aveva uno spessore di circa 7 mm.; però essendo il blocco stesso, e quindi la sbarra, disposto orizzontalmente e l'olio piuttosto denso, erano trascurabili i movimenti convettivi che avrebbero potuto nuocere all'esattezza dei risultati e l'olio tutt'al più serviva ad aumentare il valore della conducibilità esterna;

ne viene che la (2), ed anche più rigorosamente la (3), si può senz'altro usare per il confronto della conducibilità delle sbarre studiate a diverse pressioni.

In quanto al rapporto $\frac{h}{h_1}$ basta osservare che la conducibilità esterna dipende dal potere irradiante, dalla convezione e dalla conducibilità calorifica del mezzo. Di queste tre grandezze le prime due si mantengono sensibilmente costanti col variare della pressione; ma la terza cambia sia perchè varia la massa che prende parte alla conduzione, sia perchè può variare la conducibilità effettiva dell'olio. Si può pertanto ammettere che la conducibilità ad una certa pressione sia eguale a quella ad una atmosfera moltiplicata per il coefficiente di variazione della massa d'olio nell'unità di volume e per un coefficiente che misura appunto la variazione della conducibilità specifica dell'olio con la pressione.

Il primo di questi due fattori si calcola facilmente conoscendo il coefficiente di compressibilità dell'olio. In quanto al secondo ho tentato di misurarlo, almeno nel suo ordine di grandezza, misurando a diverse pressioni la differenza di temperatura fra un punto qualunque della sbarra ed un punto della massa dell'olio di fronte ad esso quando l'estremità della sbarra viene riscaldata dalla corrente che attraversa la spirale di nichelina. Le cose erano disposte come lo indica la figura 3. Il cilindro in esame AB veniva saldato al cono d'acciaio GR isolato dal cono PP, che serviva a chiudere il blocco laboratorio, dal solito intermezzo d'ebanite aa. Alla sua estremità stava saldata la lastra d'ottone alla quale era fissato il blocchetto d'ebanite contenente la spirale di nichelina CDEF. Un filo di constantana HIL formava una pinzetta termoelettrica col cilindro AB da una parte ed il filo di rame LMN, sostenuto dal prismetto di ebanite O, dall'altra. Il filo MN sortiva isolato dal blocco laboratorio. La corrente generata nel circuito RBHILMN misurava la differenza fra le temperature che si stabilivano in H ed in L quando si raggiungeva

il regime stazionario determinato dal riscaldamento prodotto dalla corrente che circolava nella spirulina.

In un'altra serie di misure il filo di constantana si prolungava fino all'esterno del blocco-laboratorio, in modo che la seconda saldatura L della pinzetta veniva a trovarsi nell'ambiente esterno la cui temperatura era evidentemente indipendente dalla pressione. Con artificio facile ad immaginarsi le due serie si potevano fare contemporaneamente. Eseguendo ad ogni modo misure a diverse pressioni si comprende come si potesse calcolare, con sufficiente approssimazione, il coefficiente di variazione della conducibilità dell'olio con la pressione tenendo conto della variazione della massa d'olio riscaldata e della variazione della sua capacità calorifica. Mi risultò così che la conducibilità dell'olio aumenta di circa 0,3 per mille per l'aumento di una atmosfera nella pressione.

Fig. 3.

Determinati così i due fattori che misurano la variazione della conducibilità esterna, si comprende facilmente che il valore del rapporto $\frac{h}{h_1}$ veniva espresso appunto dal prodotto di questi due fattori e bastava quindi introdurre questo valore nella (3) per ricavarne la conducibilità delle sbarre in esame

ad una data pressione in funzione di quella alla pressione atmosferica.

Le misure procedevano nel modo seguente: dopo avere letti i vari termometri che davano le temperature del manometro, dell'ambiente e della saldatura esterna delle tre pinzette, e dopo avere misurata la pressione e constatate le eventuali deviazioni del galvanometro incluso successivamente nei tre circuiti delle pinzette dovute a leggere differenze di temperatura nei vari punti dell'apparecchio, avanzava la caldaia nelle prime serie di misure e chiudeva il circuito attraverso la spiralina riscaldante nelle seconde e quindi seguiva di minuto in minuto successivamente le deviazioni corrispondenti alle tre pinzette nello stesso tempo che leggeva la temperatura segnata dal termometro posto nella piccola caldaia o la intensità della corrente che passava dalla spirale riscaldante indicata da un amperometro adatto. Continuava queste letture fino a che le deviazioni si mantenevano costanti, ciò che avveniva dopo trenta od al più quaranta minuti. Una costruzione grafica delle letture fatte mi permetteva di dedurre gli aumenti di temperatura nei tre punti della sbarra nello stesso istante a partire dall'inizio del riscaldamento fino al raggiungimento dello stato stazionario e quindi di calcolare il valore della costante $2n$.

Aggiungerò per ultimo che il manometro usato per la misura delle pressioni fu un manometro ad acqua quale descrissi nei miei precedenti lavori (V. *Nuovo Cim.* (5), IV, 372. 1902).

Il materiale usato mi venne fornito dalla casa Erba, all'infuori del rame e dell'ottone che sono del commercio, mentre le leghe Sn-Pb le ottenni per fusione diretta dei metalli forniti da Erba.

Non mi fu possibile, per varie ragioni, dare sempre le stesse dimensioni ai cilindri usati. Per calcolare quindi la conducibilità dei vari cilindri nelle condizioni in cui si trovavano, avrei dovuto ricorrere alla (1) partendo per es. dalla conducibilità del rame o di qualche altro metallo puro; ho

però preferito nel mio caso paragonare la conducibilità di ciascun cilindro alle varie pressioni con quella del cilindro stesso alla pressione atmosferica; perchè così si può applicare con tutta esattezza la (3). Credo bene quindi, nel dare qui di seguito i risultati, riferire la conducibilità di ciascun cilindro alle varie pressioni a quella dello stesso cilindro alla pressione atmosferica posta eguale a *cento*. Prima però di riferire i risultati ottenuti alle varie pressioni, per dare una idea dell'esattezza raggiunta, darò, per quei metalli studiati pei quali possiedo gli elementi necessari, la conducibilità effettiva dedotta dai valori di $2n$ determinati per ciascuno di essi alla pressione atmosferica e ritenendo eguale a 0,3480 la conducibilità dell'alluminio a $24^{\circ},4$. Nella seguente tabellina, oltre ai valori di $2n$ trovati alla pressione atmosferica ed alla temperatura indicata, si trovano riportate le conducibilità calcolate da questi valori di $2n$ per mezzo della (1), i valori di questa conducibilità dati dal Lorenz, il raggio di ciascun cilindro e la distanza dei fori.

Norme	Temp.	Raggio	Distanze tra i fori	$2n$	conducibilità calorifica osserv.	conducibilità calorifica se- condo Lorenz
Alluminio	24°, 4	0 ^{cm} , 685	5 ^{cm} , 60	2, 130		0, 3480
Piombo	24, 8	0, 675	5, 20	2, 500	0, 0805	0, 0836
Stagno	24, 8	0, 700	6, 33	2, 356	0, 1597	0, 1528
Cadmio	23, 7	0, 550	5, 05	2, 210	0, 2168	0, 2169
Antimonio	24, 0	0, 450	5, 06	3, 366	0, 0445	0, 0442
Zinco	15, 2	0, 685	5, 60	2, 243	0, 1875	0, 1880
Ottone (rosso)	23, 1	0, 700	4, 95	2, 134	0, 2594	0, 2533
Sn (90) — Pb (10)	24, 7	0, 530	4, 76	2, 290	0, 1490	0, 1518 ¹⁾
Sn (67) — Pb (33)	23, 9	0, 911	4, 95	2, 194	0, 1360	0, 1336 ¹⁾
Sn (30) — Pb (70)	24, 2	0, 507	4, 84	2, 436	0, 1058	0, 1043 ¹⁾

¹⁾ Queste conducibilità furono calcolate dalla conducibilità dei componenti secondo la regola dei miscugli.

Come si vede la concordanza fra i numeri delle ultime due colonne è soddisfacente.

Ed ora, nella seguente tabella, riporto i risultati ottenuti alle varie pressioni. In essa P indica la pressione in atmosfere; k la conducibilità calorifica alla pressione indicata; α la variazione di k per ogni atmosfera fra gli intervalli di pressione indicati. I valori di k sono dedotti da formule calcolate col metodo dei minimi quadrati in base ai valori sperimentali.

P	Alluminio		Antimonio		Cadmio		Magnesio		Piombo		Rame	
	k	$\alpha \cdot 10^3$	k	$\alpha \cdot 10^3$	k	$\alpha \cdot 10^3$	k	$\alpha \cdot 10^3$	k	$\alpha \cdot 10^3$	k	$\alpha \cdot 10^3$
1	100,00	+ 0,85	100,00	+ 2,60	100,00	+ 1,30	100,00	+ 1,60	100,00	+ 1,70	100,00	+ 0,10
200	17	0,85	52	2,60	26	1,30	32	1,60	34	1,65	02	0,10
400	34	0,85	101,04	2,55	52	1,25	64	1,55	67	1,65	04	0,10
600	51	0,85	55	2,45	77	1,25	95	1,50	101,00	1,65	06	0,10
800	68	0,85	102,04	2,40	101,02	1,30	101,25	1,45	33	1,50	08	0,10
1000	85	0,85	52	2,30	28	1,25	54	1,40	63	1,40	10	0,10
1200	101,02	0,80	98	2,30	53	1,25	82	1,35	91	1,30		
1400	18	0,80	103,44	2,10	78	1,25	102,09	1,30	102,17	1,25		
1600	34	0,80	86	1,85	102,03	1,30	35	1,25	42	1,25		
1800	50	0,80	104,23	1,85	29	1,25	60	1,25	67	1,20		
2000	66	0,80	60	1,80	54	1,25	85	1,25	91	1,20		
2200	82	0,80	96	1,75	79	1,25	103,10	1,25	103,15	1,15		
2400	98	0,80	105,31	1,75	103,04	1,25	35	1,20	38	1,10		
2600	102,14		66	1,70	29	1,25	59		60			
2800			106,00	1,70	54	1,25						
3000			34		79							

P	Stagno		Zinco		Sn(90) — Pb(10)		Sn(67) — Pb(33)		Sn(30) — Pb(70)		Ottone	
	k	$\alpha \cdot 10^3$	k	$\alpha \cdot 10^3$	k	$\alpha \cdot 10^3$	k	$\alpha \cdot 10^3$	k	$\alpha \cdot 10^3$	k	$\alpha \cdot 10^3$
1	100,00	+ 0,80	100,00	+ 0,45	100,00	+ 0,10	100,00	— 29,70	100,00	+ 0,80	100,00	— 5,65
200	16	0,80	09	0,45	02	0,10	94,06	17,30	16	0,80	98,87	5,45
400	32	0,75	18	0,45	04	0,10	90,60	14,10	32	0,80	97,78	5,30
600	47	0,75	27	0,45	06	0,10	87,78	12,65	48	0,80	96,72	5,10
800	62	0,75	36	0,45	08	0,10	85,25	9,60	64	0,80	95,70	4,90
1000	77	0,75	45	0,45	10	0,10	83,30	8,50	80	0,80	94,72	4,75
1200	92	0,75	54	0,40	12	0,10	81,60	5,50	96	0,80	93,77	4,55
1400	101,07	0,75	62	0,40	14	0,10	80,50	3,00	101,12	0,70	92,86	4,40
1600	22	0,75	70	0,40	16	0,10	79,90	0,25	26	0,70	91,98	4,20
1800	37	0,75	78	0,40	18	0,10	79,95	0,85	40	0,70	91,14	4,05
2000	52	0,70	86	0,40	20	0,10	80,12	2,20	54	0,70	90,33	3,85
2200	66	0,70	94	0,40	22	0,10	80,56	2,80	68	0,70	89,56	3,65
2400	80	0,65	101,02	0,40	24	0,10	81,12	3,90	82	0,70	88,83	3,50
2600	93		10		26	0,10	81,90	4,75	96	0,70	88,13	3,30
2800					28	0,10	82,85	5,25	102,10	0,70	87,47	3,15
3000					30		83,90		24		86,84	

Come si vede dall'esame di questi dati la conducibilità calorifica in generale aumenta con la pressione; nei casi nei quali si osserva una diminuzione questa rapidamente diminuisce fino a cambiarsi qualche volta in aumento; in pochi casi l'aumento osservato è proporzionale alla pressione; in generale è tanto minore quanto più elevata è la pressione.

Prima di cercare quali altre conseguenze si possano trarre da questi risultati è opportuno porli a confronto con quelli che si hanno quando si studia l'influenza della pressione sulla resistenza elettrica.

Dopo la pubblicazione delle mie ricerche ¹⁾ e di quelle del Lisell ²⁾, diversi autori ³⁾ si occuparono dell'influenza della pressione sulla resistenza elettrica dei metalli. I risultati sono

¹⁾ S. Lussana — « Influenza della pressione sulla resistenza elettrica dei metalli (*Nuovo Cimento*, (4), 10, 73, 1899 e (5), 5, 305, 1903).

²⁾ E. Lisell — « On Trokets inflytande på det elektriska ledningsmotståndet hos metaller samt en ny metod att mätahöga tryck — (Upsala Akademiska och bokhandeln. G. J. Lundström).

³⁾ W. Ellis Williams — « On the influence of Stress on the electrical conductivities of metals » (*Phil. Mag.* (6), 13, 635, 1907).

F. Montan — « Über den Einfluss des Druckes auf den elektrischen Leitungswiderstand des Selens und Schwefelsilbers ». (*Archiv für Mat. Astron. och Fysik* 4. Nr. 31, 6, pag. 1908).

A. Lafay — « Sur la mesure des pressions élevées déduite des variations de résistivité des conducteurs soumis à leur action. (*C. R.* 149, 566, 1909).

B. Beckmann — « Über den Einfluss des Druckes auf die elektrische Leitfähigkeit bei Pyrit, Eisenglanz und Metallegierungen (109 *S. Diss. Uppsala* 1911).

B. Beckmann — « Über den Einfluss des Druckes auf die elektrische Leitfähigkeit bei Metallegierungen ». (*Archiv für Mat. Astron. och Fysik* 7, n. 42, 18 pag., 1912).

H. Kamerlingh Onnes and Bengt Beckmann — « On the change induced by pressure in electrical resistance at low temperature. (*Versl. K. Ak. van Wet.* 21, 888, 1912).

E. Grüneisen — « Über den Einfluss von Temperatur und Druck auf den elektrischen Widerstand der Metalle ». (*Verh. D. Phys. Ges.* 15, 186, 1913).

esposti nella seguente tabella supponendo che la resistenza a p atmosfere sia espressa dalla resistenza ad una atmosfera mediante la relazione:

$$x_p = x_1(1 + \gamma p + \delta p^2) .$$

Bengt Beckmann. — « Über den Einfluss von Druck und Temperatur auf die elektrische Leitfähigkeit des Palladiums bei Wasserstoff-Okkulsion ». (*Ann. d. Phys.* (4), 46, 481, 1915).

Id. Id. — « Über den Einfluss des Druckes auf die elektrische Leitfähigkeit bei Tellur ». (*Ann. d. Phys.* (4), 46, 931, 1915).

Id. Id. — « Über den Einfluss von Druck auf die elektrische Leitfähigkeit der reinen Metalle nach einer Theorie von E. Grüneisen ». (*Physik. Z. S.* 16, 59, 1915).

Johannes Brentano. — « Über den Einfluss allseitigen Druckes auf die elektrische Leitfähigkeit von Wismutdrahten ausserhalb und innerhalb des transversalen Magnetfeldes für Gleichstrom und für Wechselstrom ». (*Ann. d. Phys.* (4), 46, 941, 1915).

P. W. Bridgman. — « Mercury, liquid and solid, under pressure ». (*Proc. Amer. Acad.* 47, 345-348, 1911).

Id. Id. — « The misurement of hydrostatic pressures up te 20,000 kilograms per square centimeter. » (*Proc. Amer. Akad.* 47, 319-343).

Nome del metallo	Bridgman $\gamma \cdot 10^7$	Kam. On. u. Beckmann $\gamma \cdot 10^7$	Lefay		Brentano $\gamma \cdot 10^7$	Lisel II. ^a serie		Lussana		Williams $\gamma \cdot 10^7$
			$\gamma \cdot 10^7$	$\delta \cdot 10^{10}$		$\gamma \cdot 10^7$	$\delta \cdot 10^{10}$	$\gamma \cdot 10^7$	$\delta \cdot 10^{10}$	
Rame . . .						- 15,2		- 29,2	+ 0,8	
Zinco . . .						- 61,1		- 18,8	+ 4,36	
Nichel . . .						- 12,2		- 197,4	+ 47,6	- 143
Piombo . . .		- 255 a - 180° - 170 a - 233°				- 142,0		- 31,2	0	
Argento . . .						- 35,92	+ 0,86	- 24,2	+ 7,57	
Platino . . .			- 18,6	0		- 18,27	+ 0,41	- 36,2	+ 10,3	
Ferro . . .								- 8,48	+ 1,59	
Argentana . .						+ 0,8				
Platino-Iridio.							+ 0,13			
Nickelina . .						- 9,73		- 7,85	+ 2,26	
Manganina . .	da +22,95							- 4,65 ¹⁾	+ 2,02 ¹⁾	+ 22,2
Constantana .	a +23,25		+ 22,3	0				- 7,45	+ 3,15	
Ottone . . .								- 3,74	0	
Alluminio . .										
Bismuto . . .										- 38,8
Mercurio . .			- 32,7	+ 11	+ 110 a + 135 ¹⁾ ,5					+ 19,6

¹⁾ Vedi le osservazioni esposte qui in seguito a proposito di questo supposto filo di manganina.

Fra i valori di γ e δ dati dai diversi autori vi sono differenze che in qualche caso sono tutt'altro che trascurabili. Una differenza inspiegabile, e tale la ho sempre ritenuta fino ad ora, è quella che si osserva fra le mie misure sul filo di manganina e quelle dei diversi altri autori che di essa si occuparono. Ora, in questa occasione, volli tentare di appurarne la ragione e devo confessare che nelle mie prime misure caddi in un errore grossolano, tratto in inganno da un fornitore per lo meno poco accurato. Avendo infatti avuto occasione di provvedere del nuovo filo di manganina, fornitomi dall'Officina Galileo di Firenze, volli anche esaminare quello da me studiato in precedenza e che mi era stato fornito come tale dall'Ing. Santarelli, pure di Firenze. Introdotto pertanto un pezzo del filo fornitomi dal Santarelli nell'apparecchio a compressione, trovai che la sua resistenza diminuisce effettivamente con l'aumentare della pressione; così per es., mentre alla pressione atmosferica quel filo presentava una resistenza di *Ohm* 1,987, sotto le pressione di 800 atmosfere questa resistenza si ridusse a 1,985. Qui non è il caso di calcolare il coefficiente di variazione per atmosfera, data la piccola quantità di filo di cui ora dispongo, ma qualitativamente si può dire che l'influenza della pressione su questo filo è precisamente quale io l'aveva constatata precedentemente. All'incontro il filo di manganina provvisto ora mi diede i risultati contenuti nella seguente tabellina:

Press.	Resist.	$\delta \cdot 107$	Press.	Resist.	$\delta \cdot 107$
1	4,0210	+ 22,8	1044	4,0304	+ 22,4
437	4,0250		1622	4,0356	
631	4,0267	+ 22,5	1742	4,0366	+ 22,4
842	4,0286	+ 22,5			+ 22,3

Si vede da qui che questo filo di manganina si comporta effettivamente come quello del Lisell. Per spiegare questa differenza di comportamento dei due fili che mi erano stati forniti per manganina li esaminai attentamente e trovai che mentre il primo presentava un colore alquanto rossastro il secondo era bianco. L'analisi chimica qualitativa dei due fili mi dimostrò che il primo era una lega di rame e nichel ed il secondo di manganese e nichel. Il primo di quei fili non era dunque di manganina. L'essermi io fidato del fornitore fu l'unica causa della principale differenza fra i miei risultati e quelli del Lisell.

In quanto alla differenza di segno che si osserva nell'argentana può spiegarsi per il fatto che in commercio corrono sotto il nome comune di argentana leghe fra loro molto diverse. Così per es. mentre con 60 di rame l'argentana dovrebbe contenere 20 di nichel e 20 di zinco, molte volte la percentuale del nichel diminuisce notevolmente e cresce quella dello zinco; non solo ma in certi casi lo zinco può anche essere sostituito da altri metalli. Non è quindi fuor di luogo pensare che i due fili di argentana studiati da me e dal Lisell fossero fra loro diversi ¹⁾.

¹⁾ Nelle mie ricerche precedenti ho trovato anche che allorchando un filo è assoggettato ad una variazione di pressione si riscontra una variazione *temporanea* della resistenza che sparisce dopo un tempo più o meno lungo per dare luogo ad una variazione *permanente* che è appunto quella sopra riferita. La mia asserzione fu contraddetta dal Lisell che riportò a tale scopo i dati di una esperienza eseguita però con criteri tali che io dimostrai in seguito essere poco persuasivi. Or bene più tardi altri si occuparono della questione ed il Montén prima, il Brentano poi si incontrarono in fenomeni analoghi a quelli da me descritti. È anzi curioso che il Brentano, citando i miei lavori, dica che non furono osservati prima di lui fenomeni di questo genere, mentre le tabelle e le curve riportate dal Brentano, ma più ancora quelle del Montén, hanno lo stesso carattere di quelle che si trovano nel mio lavoro. Egli è così che si può ritenere giustificata la mia asserzione che la pressione da origine ad una variazione *temporanea* e ad una *permanente* nella resistenza elettrica.

Egli è appunto tenendo conto delle differenze che possono derivare da differenze nel materiale usato che, volendo eseguire un confronto fra le conducibilità calorifica ed elettrica a diverse pressioni ritenni opportuno non utilizzare il materiale esistente ma eseguire le misure delle due conducibilità sugli stessi campioni.

Per misurare l'influenza della pressione sulla resistenza elettrica offerta dai cilindri usati nello studio della conducibilità calorifica, tenuto conto delle loro dimensioni e quindi della resistenza piccolissima da essi presentata, ricorsi ad un metodo che in parte corrisponde a quello già usato dal Rietzsche ¹⁾ in circostanze analoghe.

Un circuito elettrico veniva formato da un elettromotore, da un reostata, dal cilindro in esame e da un grosso filo di rame disteso parallelamente all'asta di un catetometro. Da due punti del cilindro in esame, posti poco distanti dall'estremità, partivano due fili di rame che comunicavano con uno dei due rocchetti di un galvanometro differenziale, mentre l'altro rocchetto era unito ad altri due fili di rame di cui l'uno era saldato vicino ad una estremità del grosso filo di rame montato sul catetometro e l'altro ad un filo di rame che si appoggiava fortemente sul filo stesso ed era portato dal corsoio del catetometro. A circuito chiuso dunque uno dei rocchetti del galvanometro differenziale era attraversato da una corrente derivata da una porzione invariabile del cilindro in esame e l'altro da una corrente derivata da una porzione variabile del filo di rame montato sul catetometro. Le due correnti erano dirette in senso contrario ed era possibile trasportare il corsoio del catetometro in una posizione tale che l'ago del galvanometro restasse a zero quando si chiudeva il circuito. In tali condizioni le due correnti che attraversavano

¹⁾ A. Rietzsche. — « Ueber die termische und elektrische Leitfähigkeit von Kupfer — Phosphor und Kupfer — Arsen ». (*Ann. di Phys.* (4), 3, 403, 1900).

il galvanometro erano eguali o per lo meno in un rapporto determinato, e la resistenza dei tratti derivati dal cilindro in esame e dal filo di rame, in un rapporto facile a calcolarsi colla resistenza dei due rocchetti. Sia infatti AB il filo di rame e CD il cilindro in esame posti su uno stesso circuito.

ab e cd porzioni di AB e CD tali che le correnti da essi derivate, condotte attraverso i rocchetti del galvanometro ne mantengano l'ago a zero. Allora se indichiamo con I l'intensità della corrente principale, con i_1 ed r_1 , i_2 ed r_2 , i_3 ed r_3 , i_4 ed r_4 , le intensità di corrente e le resistenze rispettivamente nei tratti ab , aeb , cd , $cf d$ si avranno le relazioni:

$$I = i_1 + i_2 = i_3 + i_4 \quad ; \quad i_1 r_1 = i_2 r_2 \quad ; \quad i_3 r_3 = i_4 r_4$$

di più indicando con k il rapporto fra le due intensità di corrente che passano attraverso ai rocchetti e ed f del galvanometro quando l'ago resta a zero si avrà anche:

$$i_2 = k i_4.$$

Da queste relazioni eliminando le quattro intensità, ne risulta:

$$k \frac{r_1 + r_2}{r_1} = \frac{r_3 + r_4}{r_3}.$$

Dalla quale essendo r_1 ed r_3 trascurabili di fronte ad r_2 ed r_4 :

$$(1) \quad k \frac{r_2}{r_1} = \frac{r_4}{r_3} \quad \text{ed anche} \quad \frac{r_1}{k r_2} = \frac{r_3}{r_4}.$$

Se pertanto si sottopone il cilindro CD ad una pressione p la sua resistenza diventa

$$r_3(1 - \gamma p)$$

essendo γ il coefficiente di variazione della resistenza di questo cilindro con la pressione e per ristabilire l'equilibrio nel galvanometro si dovrà accorciare la porzione ab del filo AB, da cui si deriva la corrente, di una quantità misurabile esat-

tamente col catetometro, in modo che la sua resistenza diventerà

$$r_1 - m$$

Applicando le stesse considerazioni usate precedentemente si ha:

$$\frac{r_1 - m}{kr_2} = \frac{r_3(1 - \gamma p)}{r_4}.$$

Dalla quale tenendo conto della (1)

$$\frac{m}{kr_2} = \frac{r_3 \gamma p}{r_4} \quad \text{ed anche} \quad \frac{m}{kr_2} = \frac{r_1 \gamma p}{kr_2}$$

d'onde finalmente

$$\gamma = \frac{m}{r_1 p} = \frac{\delta}{lp}$$

indicando rispettivamente con δ e con l la variazione di lunghezza del filo ab e la lunghezza iniziale.

Le tre grandezze δ , l e p sono facilmente misurabili e quindi riesce possibile calcolare il coefficiente di variazione colla pressione della resistenza elettrica del cilindro esaminato.

Se si vuole tener conto della eventuale variazione di γ col variare della pressione, si deve ad r_3 sostituire $r_3(1 + \alpha p + \beta p^2)$ nella seconda delle due precedenti determinazioni. Ripetendo le stesse considerazioni qui svolte si giunge alla conclusione:

$$\alpha p + \beta p^2 = \frac{\delta}{l}.$$

Per determinare α e β basta quindi eseguire misure a due pressioni differenti p e p_1 onde avere due equazioni eguali alla precedente dalle quali ricavare α e β . Onde ottenere risultati abbastanza esatti feci uso di una corrente di quattro o cinque ampere data da una dinamo. Ad onta che la corrente fosse piuttosto intensa non si dovevano temere gli effetti di un riscaldamento perchè il circuito restava chiuso solo per istanti brevissimi bastando osservare al momento della chiusura se l'ago

del galvanometro restava fermo oppure se tendeva a spostarsi ed in qual senso.

Il filo di confronto da me usato era un filo di rame del commercio di mm. 6,35 di diametro; il valore di δ si otteneva direttamente dallo spostamento del corsoio del catetometro misurato sulla scala del catetometro stesso in ventesimi di millimetro.

I risultati ottenuti sono compresi nella seguente tabellina, dove do anche la conducibilità specifica del materiale usato dedotto direttamente dalla (1) e dalle dimensioni dei cilindri dopo di avere determinato il valore di $k \frac{r_3}{r_4}$ e supponendo che la conducibilità specifica del filo di rame che serviva di confronto fosse eguale a 60×10^9 . Questi valori non presentano, come ben si comprende, altro interesse all'infuori di quello di mostrare il grado di esattezza che comporta il metodo usato indicando fino a qual punto la conducibilità così determinata corrisponde a quella data da altri autori. Perchè i valori contenuti in questa colonna avessero vero valore sarebbe stato necessario determinare la conducibilità del filo di rame applicato al catetometro; ciò ritenni inutile per lo scopo mio, non essendo richiesto per la misura del coefficiente di variazione della resistenza con la pressione.

Nome del metallo	$-\gamma \cdot 10^7$	$+\delta \cdot 10^{10}$	$c_s \cdot 10^5$	conducibilità ricavata dalle tabelle del Landolt e B.
Rame	21,9		53,2	
Cadmio	92		18,8	14,6
Piombo	145,7		4,4	5,1
Zinco	62,2		13,9	17,2
Magnesio	87,0		34,6	24,5
Stagno	84,8		7,4	9,55
Antimonio	90,4	8,0	3,3	2,6
Alluminio	41,8		35,2	34,0
Ottone (rosso) . .	8,2		14,6	15,75
Sn (90) — Pb (10)	91,5		7,7	7,1 ¹⁾
Sn (67) — Pb (33)	103,2	5,2	6,4	6,4 ¹⁾
Sn (30) — Pb (70)	128,5		5,8	5,3 ¹⁾

Un primo confronto superficiale dell'influenza della pressione sulle conducibilità calorifica ed elettrica dei metalli puri e leghe da me esaminate mostra che essa risulta in qualche caso di segno opposto. Il rapporto quindi fra queste due conducibilità cambia, *anche per lo stesso metallo*, col cambiare della pressione. Il modo secondo il quale ha luogo questo cambiamento si vede dalla seguente tabella nella quale furono riportate pei diversi metalli studiati le conducibilità calorifica (k) ed elettrica (c) a 25° ed a varie pressioni (ammettendo per le stesse conducibilità alla pressione atmosferica quelle date dal Lorenz ²⁾, meno che per o zinco per il quale ricorsi al

¹⁾ Queste conducibilità furono calcolate secondo la legge delle miscele da quelle dei due componenti.

²⁾ L. Lorenz. — « Üeber das Leitungsvermögen der Metalle für Wärme und Electricität ». (*Wied. Ann. N. F.*, 13, 422 e 582, 1881).

valore dato da Jaeger e Diesselhorst ¹⁾; per le leghe Sn — Pb ho calcolato le conducibilità alla pressione atmosferica dai dati del Lorenz secondo la regola delle miscele), ed i loro rapporti, dopo avêr ridotto (k) in unità C. G. S. prendendo l' Erg come unità di calore, e (e) in unità elettrostatiche; di modo che si ha:

$$\frac{k}{e} = \frac{(k)}{(e)} \cdot \frac{420 \cdot 10^5}{9 \cdot 10^{10}} = \frac{(k)}{(e)} \cdot 46,667 \cdot 10^{-15}$$

¹⁾ Vedi Landolt u. Börnstein. — *Phys. Chem. Tabellen.*

Nome del metallo o lega	1 atmosfera			500 atmosfere			1000 atmosfere		
	(k)	(c) · 10 ⁵	$\frac{k}{c} \cdot 10^{10}$	(k)	(c) · 10 ⁵	$\frac{k}{c} \cdot 10^{10}$	(k)	(c) · 10 ⁵	$\frac{k}{c} \cdot 10^{10}$
Alluminio	0,3481	21,17	0,767	0,3496	21,21	0,769	0,3511	21,26	0,771
Antimonio	0,0430	2,030	0,989	0,0436	2,040	0,997	0,0441	2,047	1,005
Cadmio	0,2161	13,35	0,755	0,2175	13,41	0,757	0,2189	13,47	0,758
Magnesio	0,3760	22,73	0,772	0,3790	22,83	0,775	0,3818	22,93	0,777
Piombo	0,0818	4,760	0,802	0,0825	4,795	0,803	0,0831	4,830	0,803
Rame	0,7205	42,76	0,786	0,7209	42,81	0,787	0,7212	42,85	0,786
Stagno	0,1502	8,64	0,811	0,1508	8,68	0,811	0,1514	8,71	0,811
Zinco	0,2650	16,21	0,763	0,2656	16,26	0,762	0,2662	16,31	0,763
Sn (90) — Pb (10)	0,1441	8,25	0,815	0,1442	8,29	0,812	0,1442	8,32	0,809
Sn (67) — Pb (33)	0,1276	7,36	0,809	0,1138	7,40	0,718	0,1063	7,43	0,668
Sn (30) — Pb (70)	0,1023	5,92	0,806	0,1027	5,96	0,804	0,1031	6,00	0,802
Ottone	0,2552	15,14	0,787	0,2482	15,15	0,765	0,2417	15,15	0,745

Nome del metallo o lega	1500 atmosfere			2000 atmosfere			2500 atmosfere			3000 atmosfere		
	(<i>k</i>)	(<i>c</i>) · 10 ⁵	$\frac{k}{c} \cdot 10^{10}$	(<i>k</i>)	(<i>c</i>) · 10 ⁵	$\frac{k}{c} \cdot 10^{10}$	(<i>k</i>)	(<i>c</i>) · 10 ⁵	$\frac{k}{c} \cdot 10^{10}$	(<i>k</i>)	(<i>c</i>) · 10 ⁵	$\frac{k}{c} \cdot 10^{10}$
Alluminio . . .	0,3525	21,30	0,772	0,3539	21,35	0,774	0,3553	21,39	0,775			
Antimonio . . .	0,0446	2,054	1,013	0,0450	2,061	1,019	0,0454	2,066	1,025	0,0457	2,071	1,030
Cadmio . . .	0,2202	13,54	0,759	0,2216	13,60	0,760	0,2229	13,66	0,762	0,2243	13,73	0,762
Magnesio . . .	0,3843	23,03	0,779	0,3867	23,13	0,780	0,3890	23,23	0,781			
Piombo . . .	0,0837	865	0,803	0,0842	4,900	0,802	0,0847	4,935	0,801			
Rame . . .												
Stagno . . .	0,1519	8,75	0,810	0,1525	8,79	0,810	0,1531	8,83	0,809			
Zinco . . .	0,2667	16,36	0,761	0,2673	16,41	0,760	0,2678	16,47	0,759			
Sn (90) — Pb (10)	0,1443	8,36	0,806	0,1444	8,39	0,803	0,1444	8,43	0,799	0,1445	8,47	0,796
Sn (67) — Pb (33)	0,1023	7,47	0,639	0,1022	7,50	0,636	0,1040	7,53	0,645	0,1071	7,56	0,661
Sn (30) — Pb (70)	0,1035	6,04	0,800	0,1038	6,08	0,797	0,1042	6,12	0,795	0,1046	6,16	0,792
Ottone . . .	0,2359	15,16	0,726	0,2305	15,16	0,710	0,2258	15,17	0,695	0,2216	15,18	0,781

Se si confrontano i valori di $\frac{k}{c}$ per i diversi metalli ad una stessa pressione si vede che si mantengono pressochè eguali, almeno se si fa astrazione dalle leghe; e quindi che si mantiene sensibilmente valida la legge W. F. Lorenz.

Sembra poi che per uno stesso metallo $\frac{k}{c}$ aumenti oppure diminuisca col crescere della pressione a seconda che questa quantità alla pressione atmosferica è inferiore o superiore a 0,8; meno che per l'antimonio la cui struttura cristallina però rende alquanto incerti i risultati. Si dovrebbe dire quindi che anche l'aumento della pressione come quello della temperatura tende ad eliminare le divergenze dalla legge di W. F. Lorenz che esistono nelle condizioni ordinarie di pressione e temperatura.

Fra le leghe studiate due seguono questa stessa legge, mentre per l'ottone e la lega Sn(67) — Pb(33) il valore di $\frac{k}{c}$ diminuisce prima fortemente con l'aumentare della pressione ma poi tale diminuzione si rallenta fino a scomparire nella seconda per cambiarsi in aumento.

Come si sa la validità della legge W. F. rappresenta uno degli argomenti più validi in appoggio della teoria elettronica dei metalli. Come si spiega pertanto la differenza, talvolta anche di segno oltre che di valore, nell'influenza della pressione sulle due conducibilità calorifica ed elettrica dei metalli?

Il Riecke ¹⁾ partendo dall'idea che l'elettricità ed il calore sono trasportati nei metalli dagli stessi veicoli, diede per le due conducibilità due espressioni alquanto complesse ma che poi in seguito ²⁾ semplificò dando loro la forma:

¹⁾ Riecke. — » Zur Theorie des Galvanismus und der Wärme » (*Ann. d. Phys. Neue Folge*, 66, 353, 1898),

²⁾ Riecke. — « Ueber das Verhältnis des Leitfähigkeiten der Metalle für Wärme und für Elektrizität ». (*Ann. d. Phys.*, (4), 2, 835, 1900).

$$k = \frac{\alpha}{2} (P u_p l_p + N u_u l_u) \left\{ 1 + \frac{3}{2} (\delta' + 3\delta) T \right\}$$

$$c = \frac{1}{3\alpha T} e^2 (P u_p l_p + N u_u l_u)$$

dove α è definito dalla relazione $\frac{1}{2} m u^2 = \alpha T$ od anche dalla equazione di stato $p v = R T = \frac{2}{3} n \alpha T$; P, u_p, l_p ed N, u_u, l_u , sono il numero delle particelle elettriche positive o negative mobili nell'unità di volume, la loro velocità e la lunghezza di cammino medio; e la carica positiva o negativa di ogni particella, T la temperatura assoluta, δ e δ' costanti definite dalle relazioni $P = P_0 (1 + \delta' t)$ oppure $N = N_0 (1 + \delta' t)$ ed

$$u_p = c_p \sqrt{T} (1 + \delta T) \quad \text{oppure} \quad u_u = c_u \sqrt{T} (1 + \delta T).$$

Da queste due formule risulta:

$$\frac{k}{c} = \frac{3}{2} \left(\frac{\alpha}{e} \right)^2 T \left\{ 1 + \frac{3}{2} (\delta' + 3\delta) T \right\}.$$

Il Drude ¹⁾ invece, ammettendo l'esistenza di una sola specie di corpuscoli elettrizzati, giunge alle espressioni:

$$k = \frac{1}{3} \alpha u l N$$

e

$$c = \frac{1}{4\alpha T} e^2 u l N$$

dalle quali ne deriva

$$\frac{k}{c} = \frac{4}{3} \left(\frac{\alpha}{e} \right)^2 T.$$

Il Drude stesso però, per spiegare le deviazioni dalla legge W. F., ammette poi l'esistenza di corpuscoli di due specie carichi rispettivamente di quantità di elettricità eguali a $+e$ e $-e$ e che il numero dei centri esistenti nell'unità di volume dipende dalla temperatura, arrivando alle relazioni:

¹⁾ Drude. — « Zur Elektronentheorie der Metalle ». (*Ann. d. Phys.* (4), 1, 566, 1900); ed (*Id. id.* (4), 3, 369, 1900).

$$k = \frac{4}{3} \alpha^2 T^2 \left\{ \frac{v_1 N_1 + v_2 N_2}{T} + \frac{2 v_1 v_2}{v_1 N_1 + v_2 N_2} \frac{\partial (N_1 N_2)}{\partial T} \right\}$$

$$c = e^2 (N_1 v_1 + N_2 v_2)$$

dalle quali si ha:

$$\frac{k}{c} = \frac{4}{3} \left(\frac{\alpha}{e} \right)^2 \left\{ 1 + \frac{2 v_1 v_2 T}{(v_1 N_1 + v_2 N_2)^2} \frac{\partial (N_1 N_2)}{\partial T} \right\}$$

Il Lorentz invece ¹⁾ arriva alle espressioni:

$$k = \frac{8}{9} \sqrt{\frac{2}{3\pi}} l N \alpha u \quad , \quad c = \sqrt{\frac{2}{3\pi}} \frac{l N e^2 u}{\alpha T}$$

dalle quali si deduce:

$$\frac{k}{c} = \frac{8}{9} \left(\frac{\alpha}{e} \right)^2 T \quad .$$

Infine il Thomson ²⁾, ammettendo nell'unità di volume l'esistenza di N doppietti formati da cariche positive e negative poste ad una distanza d ed indicando con b la distanza media dei centri di questi doppietti e con p il numero di elettroni emessi da ciascuno di essi nell'unità di tempo, arriva alle espressioni

$$k = \frac{1}{3} N b^2 p \alpha \quad ; \quad c = \frac{2}{9} \frac{e^2 d p N b}{\alpha T}$$

d'onde:

$$\frac{k}{c} = \frac{3}{2} \left(\frac{\alpha}{e} \right)^2 \frac{b}{d} T \quad .$$

Come si vede tutte queste teorie hanno come conseguenza la legge W. F.; quella del Thomson però permetterebbe anche di spiegare le deviazioni da questa legge tenendo opportunamente conto del valore del rapporto $\frac{b}{d}$ in essa contenuto, che deve però essere prossimo all'unità.

¹⁾ Lorentz. — « The Motion of electrons in Metallic bodies », (*Proc. Amsterdam*, 7, 438, 1904 e 7, 585; 684, 1905).

²⁾ Thomson. — « The corpuscular Theory of Matter » Chap. V.

Mentre le prime delle suddette espressioni di $\frac{k}{c}$ non contengono alcun elemento che possa variare con la pressione, all'infuori di T che si modifica appunto per una variazione adiabatica della pressione, l'ultima contiene il rapporto $\frac{b}{d}$ che dovrebbe variare con l'aumentare della pressione per spiegare il modo di comportarsi del rapporto $\frac{k}{c}$. Ciò può appunto dipendere da una diminuzione di b e da una eventuale variazione di d . Ma tali variazioni però non bastano a spiegare le variazioni che subiscono k e c separatamente e probabilmente nemmeno il loro rapporto. Per questo è necessario ricorrere ad altra via.

Molti furono i tentativi fatti per spiegare le deviazioni dalla legge di W. F. Così per il caso delle leghe, Lord Rayleigh ¹⁾, seguito poi dal Libenow ²⁾, propose di spiegare la diminuzione notevole della conducibilità elettrica in confronto della calorifica tenendo conto dell'effetto Peltier che si deve produrre nei punti di contatto fra i diversi metalli che formano la lega.

Rudolf Schenck ³⁾ ammette in un primo lavoro che alla conducibilità calorifica nelle leghe, che si possono considerare come soluzioni diluite, oltre che gli elettroni prendano parte anche alcune molecole metalliche che si diffondono nel mezzo solvente; e più tardi ⁴⁾ suppone che queste molecole metalliche animate da una lente diffusione, cedano la loro energia cinetica agli elettroni il cui movimento viene rallentato per un aumento nell'attrito interno dovuto alla presenza delle mole-

¹⁾ *Scientific Papers* 4, 232.

²⁾ « Der elektrische Widerstand der Metalle » Halle, 1897.

³⁾ « Die elektrische Leitfähigkeit der Legierungen und die elektronentheorie » (*Phys. ZS.* VIII, 239, 1907); « Über die Abweichungen vom Gesetze von Wiedeman und Franz bei festen metallischen Lösungen ». (*ZS. f. Elektrochem.* 15, 648, 1909).

⁴⁾ Über das Verhältniss der ärmeleitung zur Elektrizitätsleitung. (*Phys. ZS.* 8, 237, 1907).

cole disciolte; diminuisce così la conducibilità elettrica ed aumenta il rapporto delle due conducibilità: mentre il Koenigsberger ¹⁾ suppone che la conduzione calorifica avvenga in ogni caso in parte per mezzo degli elettroni liberi ed in parte per mezzo delle molecole o per meglio dire degli elettroni semiliberi o prigionieri; egli calcola anzi la frazione che corrisponde a questa seconda causa dalla deviazione che i singoli metalli soffrono dalla legge W.F., ritenendo come esatto il valore che deriva dalla teoria del Drude, e dimostra che questa frazione è appunto dell'ordine di grandezza che corrisponde alla conducibilità calorifica di isolanti solidi. Questa stessa idea fu diffusamente sviluppata da Koenigsberger e J. Weiss ²⁾.

Nessuna però di tali ipotesi potrebbe servire a spiegare l'influenza che la pressione esercita sui valori di k e di c . Egli è necessario tener conto delle relazioni che devono correre fra gli elettroni e gli atomi. Il Wien ³⁾ anzi ammette, insieme al Lindemann, che la lunghezza di cammino dell'elettrone dipenda dall'ampiezza di vibrazione dell'atomo ed il Grüneisen ⁴⁾ esprime questa lunghezza mediante l'espressione

$$\frac{1}{l} = c \frac{h}{M v_m v} f\left(\frac{T}{\beta v_m}\right)$$

dove la costante c è senza dimensioni così come la funzione f , M è il peso atomico, v il volume atomico, h il quantum del

¹⁾ « Elektronentheoretische Studien an metallischen festen Lösungen ». (*Ann. d. Phys.*, (4), 32, 261, 1910).

²⁾ « Über die thermoelektrische Effekte » (*Thermokräfte, Thomsonwärme*) « und die Wärmeleitung in einiger Elementen und Verbindungen und über die experimentelle Prüfung der Elektronentheorie ». (*Ann. d. Phys.* (4), 35, 1, 1911).

³⁾ W. Wien. — « Zur Theorie der elektrischen Leitung in Metallen ». (*Ber. Ber.* 184-200, 1913).

⁴⁾ E. Grüneisen. — « Über den Einfluss von Temperatur und Druck auf den elektrische Widerstand der Metalle ». (*Verh. d. D. Phys. Ges.* XV^o Jahr. 186. 1913).

Planck, β il rapporto $\frac{h}{k}$, k la costante dell'entropia Boltzmann-Planck e ν_m il limite superiore del numero di vibrazioni per i singoli metalli ¹⁾. Partendo poi dalla formula del Drude

$$c = \frac{1}{2} \frac{e^2 N l}{m u}$$

calcola l'influenza della pressione sulla resistenza elettrica e giunge alla relazione:

$$(1) \quad \frac{1}{w} \left(\frac{\partial w}{\partial p} \right)_T = \frac{1}{u} \left(\frac{\partial u}{\partial p} \right)_S - \frac{1}{N} \left(\frac{\partial N}{\partial p} \right)_S + x_s - \frac{1}{c_p} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p (1 + \alpha_T T).$$

dove S rappresenta l'entropia, x_s la compressibilità adiabatica, c_p il calore atomico a pressione costante, α_T il coefficiente di variazione della resistenza colla temperatura, e w la resistenza elettrica.

Or bene, applicando lo stesso procedimento alla conducibilità calorifica espressa dalla relazione:

$$k = \frac{1}{3} \alpha u l N = \frac{1}{6} \frac{m u^3 l N}{T}$$

si ha:

$$\frac{1}{k} \left(\frac{\partial k}{\partial p} \right)_T = \frac{1}{k} \left(\frac{\partial k}{\partial p} \right)_S - \frac{1}{k} \left(\frac{\partial k}{\partial T} \right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S.$$

Se si pone:

$$\frac{1}{k} \left(\frac{\partial k}{\partial T} \right)_p = \beta_T$$

essendo

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S = \frac{T}{c_p} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p$$

si ha:

$$\frac{1}{k} \left(\frac{\partial k}{\partial p} \right)_T = \frac{1}{k} \left(\frac{\partial k}{\partial p} \right)_S - \frac{1}{c_p} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \beta_T T.$$

Ma d'altra parte

$$\frac{1}{l} \left(\frac{\partial l}{\partial p} \right)_S = \frac{1}{c_p} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p - x_s$$

¹⁾ P. Debye. — « Zur Theorie der spezifischen Wärmen ». (*Ann. d. Phys.* (4), 39, 790, 1912).

ed

$$\begin{aligned}\frac{1}{k} \left(\frac{\partial k}{\partial p} \right)_s &= \frac{1}{N} \left(\frac{\partial N}{\partial p} \right)_s + \frac{1}{l} \left(\frac{\partial l}{\partial p} \right)_s + \frac{3}{u} \left(\frac{\partial u}{\partial p} \right)_s - \frac{1}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_s \\ &= \frac{3}{u} \left(\frac{\partial u}{\partial p} \right)_s + \frac{1}{N} \left(\frac{\partial N}{\partial p} \right)_s - x_s.\end{aligned}$$

Dunque

$$(2) \quad \frac{1}{k} \left(\frac{\partial k}{\partial p} \right)_T = \frac{3}{u} \left(\frac{\partial u}{\partial p} \right)_s + \frac{1}{N} \left(\frac{\partial N}{\partial p} \right)_s - x_s - \frac{1}{c_p} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \delta_T T.$$

Se invece si vuole determinare la variazione del rapporto fra le due conducibilità con la pressione, basterà procedere allo stesso modo partendo appunto dal valore che questo rapporto, che indico con x , ha alla pressione atmosferica. Si ha infatti:

$$k = \frac{1}{6} \frac{m u^3 l N}{T}, \quad c = \frac{1}{2} \frac{e^3 N l}{m u}$$

d'onde:

$$x = \frac{1}{3} \frac{m^2 u^4}{e^3 T}.$$

Siccome

$$\frac{1}{x} \left(\frac{\partial x}{\partial p} \right)_T = \frac{1}{x} \left(\frac{\partial x}{\partial p} \right)_s - \frac{1}{x} \left(\frac{\partial x}{\partial T} \right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_s$$

così ponendo

$$\frac{1}{x} \left(\frac{\partial x}{\partial T} \right)_p = \delta_T$$

ed essendo

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_s = \frac{T}{c_p} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p$$

si ha:

$$\frac{1}{x} \left(\frac{\partial x}{\partial p} \right)_T = \frac{1}{x} \left(\frac{\partial x}{\partial p} \right)_s - \frac{1}{c_p} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \delta_T T.$$

Ma

$$\frac{1}{x} \left(\frac{\partial x}{\partial p} \right)_s = \frac{4}{u} \left(\frac{\partial u}{\partial p} \right)_s - \frac{1}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_s = \frac{4}{u} \left(\frac{\partial u}{\partial p} \right)_s - \frac{1}{c_p} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p.$$

Quindi:

$$(3) \quad \frac{1}{x} \left(\frac{\partial x}{\partial p} \right)_T = \frac{4}{u} \left(\frac{\partial u}{\partial p} \right)_s - \frac{1}{c_p} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \left\{ 1 + \delta_T T \right\}.$$

Le tre equazioni (1), (2) e (3) danno il modo di calcolare le variazioni delle due conducibilità e del loro rapporto con la pressione. Sfortunatamente non si hanno elementi per calcolare la variazione colla pressione della velocità di trasporto degli elettroni; se però si ammette col Wien e col Grüneisen che questa variazione sia trascurabile di fronte agli altri termini, allora è possibile eseguire il calcolo quando si conoscano le variazioni con la temperatura della resistenza elettrica, della conducibilità calorifica e della costante W. F. e si mettano per $\frac{1}{N} \left(\frac{\partial N}{\partial p} \right)$ i valori dati dal Wagner ¹⁾ e dedotti dalla variazione del potere termoelettrico colla pressione. Si hanno così i valori contenuti nella seguente tabella, nella quale le singole grandezze sono riferite alle unità C. G. S. e si è preso l'Erg come unità di quantità di calore.

¹⁾ E. Wagner. — « Über den Einfluss des hydrostatischen Druckes auf die Stellung der Metalle in der thermoelektrischen Spannungsreihe ». (*Ann. d. Phys.* (4), 27, 955, 1908).

Nome del metallo	$\frac{1}{N} \frac{\partial N}{\partial p} \cdot 10^6$	$\alpha_s \cdot 10^4$	$\frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial p} \right) \cdot 10^6$	$\alpha_r \cdot 10^4$	$\beta_r \cdot 10^4$	$\gamma_r \cdot 10^4$	$-\frac{1}{w} \left(\frac{\partial w}{\partial p} \right) \cdot 10^6$		$-\frac{1}{k} \left(\frac{\partial k}{\partial p} \right) \cdot 10^6$		$-\frac{1}{x} \left(\frac{\partial x}{\partial p} \right) \cdot 10^6$	
							calc. (1)	oss.	calc. (2)	oss.	calc. (3)	oss.
Alluminio.	— 0,01	1,4	2,98	43	+ 5,36	43,7	5,39	3,90	1,89	— 2,58	6,85	— 5,04
Antimonio		2,8	3,59	40	— 10,41		5,07 ¹⁾	3,27 ¹⁾	1,69 ¹⁾	— 3,70 ¹⁾		— 15,66
Cadmio .	+ 0,42	2,1	4,82	38	— 7,05	37,3	8,60	5,99	0,67	— 6,56	10,16	— 5,12
Magnesio .	— 0,10	2,9	4,46	38	0,00		6,51	4,28	3,00	— 3,69		— 7,52
Piombo .	+ 0,06	2,4	5,95	41	— 8,61	40,7	10,88	7,91	0,81	— 8,11	13,14	— 2,49
Rame . .	+ 0,04	0,74	1,50	41	+ 0,39	39,5	2,63	1,88	0,72	— 1,53	3,27	— 2,41
Stagno . .	— 0,01	1,9	4,04	42	— 6,87	34,0	7,19	5,17	1,08	— 4,98	8,12	0,00
Zinco . .	+ 0,46	1,7	3,14	40		38,5	5,64	4,07			6,75	2,54

¹⁾ Questo numero è stato calcolato trascurando anche il termine $\frac{1}{N} \left(\frac{\partial N}{\partial p} \right)_s$ che non si trova nei dati di Wagner; ciò non deve portare una differenza sensibile.

Non volendo trascurare i valori di $\frac{1}{u} \left(\frac{\partial u}{\partial p} \right)_s$, specialmente nelle (2) e (3), si può cercare di calcolarli o ricorrendo alla relazione ammessa dal Wien

$$\frac{1}{2} m u^2 = h \nu_m$$

oppure all'altra più nota

$$\frac{1}{2} m u^2 = \alpha T.$$

Da esse infatti si ricava:

$$\frac{1}{u} \left(\frac{\partial u}{\partial p} \right)_s = \frac{1}{2} \frac{1}{\nu_m} \left(\frac{\partial \nu_m}{\partial p} \right)_s = \frac{1}{2} \frac{1}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_s.$$

Ma siccome si ha secondo il Grüneisen ¹⁾

$$\frac{1}{\nu_m} \left(\frac{\partial \nu_m}{\partial p} \right)_s = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_s = \frac{1}{c_p} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p$$

così si può concludere che:

$$\frac{1}{u} \left(\frac{\partial u}{\partial p} \right)_s = \frac{1}{2} \frac{1}{c_p} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p.$$

Le (1), (2) e (3) diventano allora:

$$\begin{aligned} (1)' \quad & \frac{1}{w} \left(\frac{\partial w}{\partial p} \right)_T = - \frac{1}{N} \left(\frac{\partial N}{\partial p} \right)_s + x_s - \frac{1}{c_p} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \left(\frac{1}{2} + \alpha_T T \right) \\ (2)' \quad & \frac{1}{k} \left(\frac{\partial k}{\partial p} \right)_T = \frac{1}{N} \left(\frac{\partial N}{\partial p} \right)_s - x_s + \frac{1}{c_p} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \left(\frac{3}{2} - \beta_T T \right) \\ (3)' \quad & \frac{1}{x} \left(\frac{\partial x}{\partial p} \right)_T = \frac{1}{c_p} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \left(1 - \delta_T T \right). \end{aligned}$$

I valori che si deducono da queste relazioni sono riportati nella precedente tabella.

Come si vede, essi sono alquanto diversi da quelli calcolati secondo le (1), (2) e (3); in ogni modo confrontando i valori calcolati mediante le prime e le seconde di queste re-

¹⁾ E. Grüneisen. — « Theorie der festen Zustandes einatomiger Elemente ». (*Ann. d. Phys.* (4), 39, 257, 1912).

lazioni ed i valori osservati si vede che mentre la variazione osservata della conducibilità elettrica colla pressione si avvicina a quella calcolata, ciò non ha luogo per la variazione della conducibilità calorifica e per il loro rapporto. Molto probabilmente ciò dipende in gran parte dall'influenza notevole che su di essi ha il termine $\frac{1}{u} \left(\frac{\partial u}{\partial p} \right)_s$ e dalla grave incertezza che si ha nei valori di β_T e quindi anche, sebbene in minor grado, di δ_T ; tantochè per es. pel rame β_T è positivo secondo il Lorenz e lo Chwolson e negativo secondo lo Stewart e l'Hagström; ma d'altra parte siccome anche i valori di $\frac{1}{w} \frac{\partial w}{\partial p}$ si allontanano più o meno, come lo ha mostrato anche il Beckmann ¹⁾, da quelli che loro assegna la teoria svolta dal Grüneisen, così è giuocoforza ammettere che essa non è completa. Egli è probabilmente necessario tener conto delle azioni che certamente hanno luogo fra gli elettroni; non sono probabilmente applicabili ad essi le leggi che si riferiscono ai gas perfetti. ma conviene introdurvi quelle restrizioni che valgono anche per i gas reali, tanto più quando si fa agire la pressione.

Non ho estesi i calcoli precedenti alle leghe studiate mancandomi gli elementi necessari; ma è notevole il fatto che è rilevante la variazione che soffre la conducibilità calorifica con la pressione, non solo per la lega eutettica *Sn-Pb*, ma anche per l'ottone per il quale la variazione della conducibilità elettrica è molto piccola. Per questa lega la conducibilità elettrica non segue affatto la legge delle mescolanze mentre invece, alla pressione ordinaria almeno, questa legge è seguita approssimativamente dalle altre tre leghe studiate.

Volendo pertanto riassumere brevemente le conclusioni che derivano dal presente lavoro, nel quale oltre ad avere applli-

¹⁾ B. Bechmann. — « Über den Einfluss von Druck auf die elektrische Leitfähigkeit der reinen Metalle nach einer Theorie von E. Grüneisen. (*Phys. Z. S.* 16, 59, 1915).

cato il metodo Biot-Despretz alla misura della conducibilità calorifica sotto pressioni elevate do anche un metodo preciso e semplice per la misura della conducibilità elettrica dei conduttori a grande sezione, si può dire che la conducibilità calorifica dei metalli cresce nella maggior parte dei casi con la pressione: che anche nei casi nei quali si osserva una diminuzione, questa tende a scomparire ed in qualche caso a cambiarsi in un aumento; che sempre questo aumento diminuisce con l'aumentare della pressione e che quindi la conducibilità calorifica sembra tenda ad un valore massimo; che le conseguenze che derivano dalla teoria elettronica dei metalli non sono verificate in modo assoluto, per cui occorre introdurre restrizioni alla applicazione agli elettroni delle leggi relative ai gas perfetti.

Istituto Fisico della R. Università di Siena.

Febbraio 1918.