

Donde:

$$(10) \quad v = \frac{2 H K \cos \theta - \sin \theta (M \cos^2 \phi + N \sin^2 \phi - H^2 + K^2)}{M \cos^2 \phi + N \sin^2 \phi + H^2 + K^2},$$

$$(11) \quad v' = \frac{2 H K \sin \theta - \cos \theta (M \cos^2 \phi + N \sin^2 \phi + H^2 - K^2)}{M \cos^2 \phi + N \sin^2 \phi + H^2 + K^2}.$$

Le espressioni (10), (11), di  $v$  di  $v'$  risolvono completamente il problema, poichè l'intensità  $I$  della luce riflessa, essendo *uno* l'intensità della luce incidente, è data da:

$$I = v^2 + v'^2;$$

e chiamando  $\psi$  l'angolo che il piano di polarizzazione del raggio riflesso fa col piano d'incidenza, è facile vedere che si ha:

$$\text{tang } \psi = \frac{v}{v'}.$$

(*Continua*)

SULLA DETERMINAZIONE DEL COEFFICIENTE DI DIFFUSIONE DEL VAPOR  
ACQUEO NELL'ARIA, NELL'IDROGENO E NELL'ACIDO CARBONICO;  
NOTA DEL DOTT. GIOVANNI GUGLIELMO.

In una Nota (\*), pubblicata lo scorso anno, procurando di verificare la formula di Stefan, sulla evaporazione, fui condotto, per paragonare fra loro esperienze eseguite in condizioni diverse, a calcolare un coefficiente di diffusione del vapor acqueo nell'aria.

I valori ottenuti in ciascuna serie di esperienze erano sufficientemente concordi, almeno per lo scopo a cui servivano, ma differivano non poco da una serie di esperienze all'altra. Ed invero, trattandosi di esperienze di confronto, non tenni un conto molto esatto di condizioni esterne quali la pressione e la temperatura, che agivano ugualmente nelle esperienze da confrontare: inoltre poterono introdursi altre cause d'errore accennate nella stessa Nota.

(\*) *Atti della R. Accad. delle Scienze di Torino*, XVII, 1881.

Mi riservai allora di eseguire in altra occasione esperienze per determinare un valore possibilmente esatto di detto coefficiente, il quale ha importanza, oltrechè dal lato teorico, anche per calcolare l'evaporazione e per la determinazione della costante del psicrometro.

La formula data da Stefan <sup>(1)</sup> per il volume di vapore a 0° e 760 mm. che attraversa nell'unità di tempo l'unità di sezione d'un cilindro è:

$$v_1 = \frac{k}{h} \log \frac{p - p''}{p - p'},$$

essendo  $h$  la lunghezza del cilindro,  $p''$  e  $p'$  le tensioni del vapore alle sue estremità,  $p$  la pressione esterna, ed i logaritmi neperiani. Nel caso che sia  $s$  la sezione del cilindro e  $t$  la durata della esperienza sarà:

$$v_1 = \frac{k s t}{h} \log \frac{p - p''}{p - p'}.$$

Questa formula per ciò che riguarda le dimensioni del cilindro è la stessa di quella che vale per la propagazione del calore e dell'elettricità, e per brevità chiamerò resistenza dell'aria, la quantità:  $\frac{h}{k s}$ .

L'apparecchio da me usato consiste, come nelle esperienze precedenti, in un tubo chiuso ad una estremità e contenente acqua, posto nel mezzo di un largo bicchiere avente nel fondo uno strato di acido solforico, pel quale la tensione del vapore acqueo è nulla. L'uso dell'acido solforico invece delle soluzioni saline o acide, oltre all'aumentare la differenza fra le tensioni del vapor acqueo, ha anche il vantaggio di eliminare l'influenza di qualsiasi errore nella tensione di vapore di esse soluzioni.

I vari tubi avevano una sezione di circa 191 mm.\* determinata con cura ed a varie altezze in ciascuno; l'orlo ne era spianato e normale all'asse; essi erano sostenuti nel bicchiere da un tubo a piede più largo, che anche impediva che venissero bagnati dal liquido esterno. — I bicchieri avevano una sezione di

(1) Stefan, *Versuche über die Verdampfung*, Sitzb. der k. Akad. der Wissensch. Bd. LXVIII. 1873.

80 cm.<sup>3</sup> circa, avevano l'orlo spianato con cura e dopo messi a posto i tubi pesati, venivano chiusi bene con un disco di vetro smerigliato e spianato e con grasso, e posti in un gran bagno di acqua acciocchè tutti avessero una stessa temperatura possibilmente costante e nota. Questa era data da un termometro diviso in quinti di grado che era stato confrontato con un buon termometro campione di Fastrè di Parigi. — Il bagno riposava sopra una solida mensola di marmo fissa ad un muro principale dell'edifizio, per cui aveva la massima possibile stabilità.

Pesando i tubi prima e dopo d'averli lasciati per un tempo noto nei bicchieri, si aveva la quantità di vapore che era passata dall'acqua all'acido solforico e si poteva calcolare  $v$ .

Nelle precedenti esperienze misuravo direttamente la distanza del fondo del menisco formato dall'acqua, dall'orlo del tubo e facevo poi la correzione pel menisco unitamente a quella per l'aria esterna, facendo esperienze simultanee con acqua a varie profondità; adesso con maggior esattezza determinai la profondità media dell'acqua dividendo per la sezione media il volume dello spazio vuoto del tubo, che naturalmente s'ottiene facendo la differenza tra il peso del tubo colla sua capacità (determinata col mercurio) supposta piena esattamente d'acqua ed il suo peso coll'acqua che vi si trova per l'esperienza.

Calcolando la resistenza del cilindro d'aria di tale altezza, e quella del cilindro reale terminato da un menisco supposto sferico, e con una fascia d'acqua che bagna le pareti per qualche millimetro al disopra del menisco, mi persuasi che la differenza è trascurabile. La variazione della profondità nel corso della esperienza essendo ordinariamente assai piccola, mi contentai di calcolare il valore medio fra la profondità iniziale e la finale.

Il tratto d'aria percorso dal vapore consta di due tratti cilindrici, cioè l'interno del tubo e lo spazio anulare fra le pareti del bicchiere e del tubo, ed inoltre di un tratto d'aria al disopra del tubo che unisce i due primi. È facile ridurre il secondo ad un cilindro equivalente avente la sezione interna del tubo, e si può ridurre il terzo tratto d'aria paragonando esperienze fatte a diverse profondità; si hanno così varie equazioni della forma:

$$v = \frac{k s t}{h + x} \log \frac{p}{p - p'},$$

In cui  $x$  è appunto l'altezza d'un cilindro d'aria avente la sezione interna del tubo e la resistenza del terzo tratto d'aria. Calcolando l'influenza d'un errore in  $v$  sul valore di  $x$  si vede, come si vede anche a priori, che per avere la massima esattezza nel valore di  $x$  conviene che i valori di  $k$  nelle esperienze che si confrontano siano molto differenti, e che uno di essi sia piccolo il più possibile. Non tenendo conto di ciò si ottengono valori piuttosto discordi. Quando sia noto un valore abbastanza approssimato di  $k$ , mediante una sola esperienza si può avere  $x$  dalla precedente equazione.

Le esperienze per determinare  $x$  furono fatte con tre o quattro tubi, dei quali l'acqua si trovava alla profondità di 40 mm. 20 a 25 e 3 oppure di 40 mm. 40 mm. 3 mm. 3 mm. circa rispettivamente.

Siccome in queste esperienze non s'ottiene nè è necessaria una grandissima precisione, dedussi  $x$  dalle tre o quattro equazioni, da confrontare graficamente, tracciando le rette rappresentate dalle equazioni e prendendo il punto medio dei punti d'intersezione. Ciò ha anche il vantaggio di far scorgere subito le esperienze sbagliate e spesso di indicare ove stia l'errore. I valori medii così ottenuti sono i seguenti: 2,8 mm., 2,65, 2,8, 2,5, 2,5; — 2,6, 3,1, 3,6; — 2,85, 3,0, 2,9, 2,8. I valori compresi fra due linee furono ottenuti sostituendo all'acido solforico dell'acqua salata. Tenendo maggior conto degli ultimi valori ottenuti in migliori condizioni, presi come valore medio 2,9 mm.

Applicando la formula di Stefan a queste esperienze si suppone che negli strati adiacenti ai liquidi il vapore abbia la tensione che corrisponde ad essi liquidi, come è molto probabile a causa della lentezza con cui avviene nel nostro caso la diffusione del vapore. Un'altra causa d'errore potrebbe esistere in ciò che l'aria umida degli strati inferiori del tubo essendo specificamente più leggera di quella più asciutta degli strati superiori, potrebbero prodursi correnti che tenderebbero ad aumentare la quantità d'acqua trasportata. Che ciò non avvenga parmi provato sufficientemente dalla concordanza dei valori ottenuti per  $k$  con acqua a diverse profondità nei tubi, dalla poca differenza del valore medio ottenuto per  $x$  coll'acqua salata o con l'acido solforico; e si può osservare che gli strati inferiori più leggieri non

essendo circondati in nessuna parte dall'aria più densa, non ricevono alcuna spinta all'insù fintantochè gli strati conservano la loro forma regolare, ciò che probabilmente avviene grazie alla stabilità della base su cui riposa l'apparecchio (\*).

Per verificare se queste o altre cause d'errore hanno influenza sensibile, ho inoltre fatto esperienze con tre tubi, uno con acqua pura in un bicchiere con acqua salata, uno con uguale acqua salata in un bicchiere con acido solforico, il terzo con acqua pura in bicchiere con acido solforico. Se nella formula di Stefan prendiamo invece della differenza dei logaritmi  $\log(p-p'') - \log(p-p')$  la differenza dei numeri (la quale, essendo questi fra loro poco differenti, si può ritenere proporzionale alla precedente), ossia  $p'-p''$ , si trova applicando a queste esperienze, che la quantità d'acqua che passa nell'unità di tempo per l'unità di sezione nel terzo tubo deve essere uguale alla somma delle quantità d'acqua che passano pure nell'unità di tempo e per l'unità di sezione negli altri due, supposto che sia la profondità dell'acqua uguale in tutti tre, o fatta la correzione relativa. Nella seguente tabella sono indicati con  $q_1$ ,  $q_2$ ,  $q_3$ , i pesi dell'acqua evaporati nei tre tubi, fatte le correzioni per le piccole differenze di sezione dei tubi, o di profondità, e ridotte all'unità di tempo.

$q_1$	0,243	0,387	0,402
$q_2$	0,761	1,15	1,22
$q_3$	0,990	1,535	1,663
$q_1 + q_3$	1,004	1,537	1,62

L'accordo dei numeri delle ultime due linee è sufficiente ed

(1) Se tale causa d'errore non ha influenza sensibile nelle nostre esperienze, non credo che possa dirsi lo stesso nella determinazione sperimentale o teorica della quantità d'acqua evaporata all'aria libera, nel qual caso non potrebbe applicarsi puramente la teoria della diffusione che darebbe per la quantità d'acqua evaporata valori troppo piccoli. — Così pure riuscirà troppo piccolo il valore della costante del psicometro ottenuto colla teoria meccanica della diffusione; e realmente Stefan ottiene matematicamente per il coefficiente di diffusione del vapore acqueo e dell'aria il valore 0,18, mentre il Maxwell credè di adottare il valore 0,24 (*Zeitschr. der oesterr. Gesellsch. für Meteorologie*, tradotto nel Bollettino dell'Associaz. Meteorologica ital. 1881, p. 49).

offre ancora una prova che le suddette cause d'errore sono nulle o trascurabili.

Ecco ora nella seguente tabella i risultati di una prima serie di esperienze; nella prima colonna si ha la distanza dell'acqua dall'acido solforico, essendo dappertutto ridotta la sezione a quella del tubo, nella seconda colonna la durata dell'evaporazione, nella terza la temperatura, nella quarta il peso dell'acqua evaporata in milligrammi, nella quinta il coefficiente di diffusione  $k$ , in peso, ossia il peso dell'acqua evaporata nel caso che  $h + x = 1$  cm.

$s = 1$  cm<sup>2</sup>,  $t = 1'$ ,  $\log \frac{p}{p - p'} = 1$ , stato ridotto alla temperatura di 8° ammettendo secondo Stefan che  $k$  varii proporzionalmente alla temperatura assoluta. Per semplicità di calcolo si sono presi i logaritmi comuni invece dei neperiani voluti dalla formula, e la riduzione opportuna è stata poi fatta pel valore medio del coefficiente di diffusione in volume. Le linee orizzontali separano gruppi di esperienze eseguite simultaneamente.

	$h + x$	$\tau$	$t$	$q$	$k_s$
734,8 <sup>mm</sup>	23,6 <sup>mm</sup>	428'	9°,45	42,6 <sup>mgr</sup>	0,02355
	28,30	457'	»	38,6	237
	18,7	392'	»	49,5	235
733,5	23,9	873'	9°,3	86,8	237
	28,55	842'	»	71,1	238
	19,1	900'	»	112,1	235
732,5	24,6	1017'	9°,37	98,1	235
	29,1	1040'	»	85,0	234
	19,85	1040'	»	122,8	233
732,9	26,35	1704'	9°,15	151,9	240
	24,6	1705'	»	165,6	235
	21,2	1700'	»	185,7	235
741,2	43,7	589'	6°,85	26,8	242
	32,9	561'	»	33,6	236
	23,3	532'	»	44,4	234
740,0	43,85	868'	6°,95	39,6	239
	33,18	895'	»	54,5	240
	23,64	922'	»	77,0	235
738	44,1	1393'	6°,95	63,6	240
	33,5	1391'	»	83,5	238
	24,1	1390'	»	112,7	231
734	43,7	335'	7°,07	15,5	236
734	43,8	241'	7°,25	11,25	235
760,9	43,6	316'	7°,28	14,8	243
	43,65	326'	»	15,15	2396
760,9	43,67	242'	7°,96	11,6	236
	43,7	226'	»	11,0	238
754,6	43,7	717'	8°,5	36,4	2374
	29,6	353'	»	27,0	241
754,6	29,74	347'	8°,6	27,1	2466
	29,7	700'	»	54,1	2446

La media di questi valori è 0,02363; il valore corrispondente del coefficiente di diffusione in volume, ossia il volume a 0° e 760 mm. del peso  $k$  di vapore (le unità adoperate sono centimetro, grammo, minuto primo) facendo inoltre la riduzione pel passaggio dai logaritmi ordinari ai neperiani è  $K'_s = 12,74$ .

In queste esperienze che furono eseguite per le prime non tenni conto delle sezioni un po' diverse dei bicchieri, da 76 ad 81 cm<sup>3</sup>, la quale influisce specialmente nella determinazione di  $x$ ; nelle esperienze successive ne tenni conto ed inoltre per la lunghezza maggiore del tratto d'aria hanno minore influenza piccoli errori nel valore di  $x$  il cui valore assunto 2,9 mm. si riferisce più specialmente alla serie seguente.

	$h+x$	$\tau$	$t$	$q$	$k_s$
760,9	43,6	316'	7°,28	14,8	0,0243
	43,65	326'	»	15,15	239
760,9 <sup>mm</sup>	43,67	242'	7°,96	11,6	236
	43,7	226'	»	11,0	238
754,65	43,7	717'	8°,5	36,4	2374
	29,6	353'	»	27,0	241
754,6	29,74	347'	8°,6	27,1	246
	29,7	700'	8,55	54,1	244

La media di questi valori è 0,0241 per  $k_s$  ed il valore corrispondente di  $k'_s$  è = 12,99; prendendo la media fra questi e i valori precedenti s'avrebbe per  $k_s$  0,0239 e per  $k'_s$  12,86.

Feci un'altra serie di esperienze alcuni mesi dopo; la temperatura era allora di circa 15°.

Siccome l'immergere i bicchieri nel bagno d'acqua esige una chiusura con grasso accurata, ciò che oltre ad essere noioso richiedeva un tempo nel quale la temperatura dei bicchieri cresceva un poco, posi i tubi nel fondo di un gran vaso di vetro contenente uno strato di circa 5 cm. d'acido solforico, e sopra ciascuno di essi posi a modo di campana il rispettivo bicchiere. Il



vaso poi era turato da un coperchio avente un foro centrale pel passaggio del termometro, il cui bulbo pescava nell'acido solforico, ed era immerso in un gran bagno d'acqua sino a poca distanza dall'orlo. Tenni conto della nuova distanza dell'acido solforico dall'orlo del tubo ed ottenni così i seguenti valori per  $k_{15}$  e  $k'_{15}$  che sono ridotti alla temperatura di  $15^\circ$  che è vicina a quella delle esperienze.

$h+x$	$\tau$	$t$	$q$	$k_{15}$
43,6 23,86	390' 367'	$15^\circ,67$ »	33,4 56,4	0,0251 2444
43,85 24,3	716' 720'	$16^\circ,04$ »	60,5 110,8	241 2416
23,5 44,34	197,5 225'	$15^\circ,74$ »	31,7 19,0	247 2455
23,74 44,47	379' 361'	$15^\circ,97$ »	60,0 30,7	242 244
44,35 44,9 44,15	1315' 1290' 1321'	$15^\circ,65$ » »	110,9 107,1 110,8	253 241 249
44,4	516'	$15^\circ,96$	44,7	248

La media di questi valori è 0,2456 per  $k_{15}$  e si ha  $k'_{15} = 1,305$ . Se invece deduciamo  $k_{15}$  da  $k_s$ , supponendo che  $k$  cresca proporzionalmente alla temperatura assoluta troveremmo  $k_{15} = 0,0245$ . L'accordo è molto soddisfacente, vista la piccolezza dell'intervallo di temperatura, per cui la sua influenza potrebbe essere coperta da errori casuali.

*Esperienze sulla diffusione nell'idrogeno e nell'acido carbonico.* Feci uso dello stesso apparecchio e solo adattai a ciascun bicchiere due tubi ad U muniti di rubinetto che chiudeva perfettamente ed aventi un ramo nell'interno del bicchiere ed uno al di fuori; in uno di essi, pel quale entrava l'idrogeno o usciva

il gaz carbonico, il ramo interno giungeva fin presso al fondo del bicchiere, nell'altro invece pel quale l'idrogeno usciva o entrava il gaz carbonico, il ramo interno sporgeva poco sopra il livello dell'acido solforico, ed alla sommità era ripiegato ad angolo retto. Ciò per rallentare la mescolanza del gaz coll'aria, e scacciare nel minor tempo la massima quantità di aria.

Ciononostante occorre una correzione benchè piccola per il tempo durante il quale rimane ancora dell'aria nel bicchiere. Se supponiamo che sia  $V$  il volume della mescolanza d'aria e di gaz nel bicchiere e sia  $y$  il volume dell'aria rimasta e  $V - y$  quello del gaz, e supponiamo anche per semplicità che penetrando un volume che  $dv$  di gaz esca un volume  $dv$  della mescolanza completa dei due gaz nelle proporzioni di  $y$  d'aria a  $V - y$  di gaz il volume di aria uscito sarà  $\frac{y}{V} dv$  e il volume dell'aria rimasta

sarà  $y - \frac{y}{V} dv$ ; avremo quindi  $dy = - \frac{y}{V} dv$  e

$$\int dy = - \frac{v}{V} + c \text{ ossia } y = V e^{-\frac{v}{V}},$$

e per  $V = 1$ ,  $y = e^{-v}$ . Quindi dopo passato un volume di gas  $= 3V$ , la proporzione dell'aria rimasta in questo caso certo non favorevole sarà solo di  $\frac{5}{100}$ .

In queste esperienze per essere sicuro che l'aria fosse interamente scacciata, facevo passare da 6 a 10 litri di gaz in circa 10 minuti,  $V$  era di circa  $\frac{1}{2}$  litro e quindi dopo 2' potevo ritenere che la proporzione d'aria rimasta fosse senza influenza in questo termine di correzione; calcolando approssimativamente il tempo perche la proporzione d'aria forse trascurabile anche nel fondo del tubetto, ammisì per l'idrogeno il valore di 3' pel tempo in cui rimaneva nel bicchiere dell'aria in quantità sensibile, e supposi che per 1',5 il bicchiere fosse occupato da sola aria e per 1',5 da solo idrogeno.

Inoltre, essendo per l'idrogeno la durata della esperienza minore, temei che nel prendere il tubo fra le dita prima e dopo la pesata, nel pulirlo, il riscaldamento dell'acqua potesse influire

e vi adattai un manico di filo di rame fissato con ceralacca, e determinai nuovamente il valore di  $x$ .

L'idrogeno era ottenuto collo zinco del commercio ed acido solforico diluito, ma ebbi cura che fosse possibilmente puro, e veniva disseccato facendolo gorgogliare in un vaso d'acido solforico e passare per un tubo pieno di pomice imbevuta d'acido solforico. Tenni conto pure dell'essere la sommità del tubo durante il passaggio del gaz, nel gaz affatto secco anzichè nel gaz che contiene un po' di vapore, come avviene nel corso dell'esperienza, sebbene ciò possa avere una piccola influenza sul risultato. Ebbi cura che non vi fossero fessure per cui all'idrogeno potesse mescolarsi dell'aria, sia nell'apparecchio di svolgimento, sia nei bicchieri, i cui tubi avevano i rubinetti ben spalmati di grasso ed erano inoltre chiusi spingendo tubi di vetro pieno nei tubi di gomma elastica che servivano per le congiunzioni all'esterno. Feci inoltre esperienze facendo passare volumi diversi di idrogeno per assicurarmi che essi non fossero talora insufficienti a scacciare tutta l'aria dai bicchieri.

Contemporaneamente furono eseguite esperienze sulla evaporazione nell'aria e nell'idrogeno, ed ecco nella prima tabella i valori del coefficiente di diffusione nell'aria ridotti alla temperatura di  $18^{\circ}$  che è la più prossima a quella delle varie esperienze, e nella seguente tabella i valori del coefficiente di diffusione nell'idrogeno.

$h+x$	$\tau$	$t$	$q$	$k_{18}$
44,1	839'	17,10	78,8	0,02505
43,7	454'	18,69	47,1	2475
43,8	1724'	18,25	174,3	248
43,7	561'	16,54	50,5	242
43,7	447'	17,98	44,8	250
43,7	465'	18,48	47,9	251
43,3	220'	18,33	22,3	247
43,3	391'	22,82	53,3	244
43,6	361'	23,08	49,2	244
43,6	249'	18,6	27,0	251

La media di questi valori è per  $k_{18}$  0,02475 e si ha

$k'_{18} = 13,33$ ; deducendone il valore da  $k_{18}$  si avrebbe invece  $k_{18} = 0,0248$  e l'accordo è anche in questo caso soddisfacente.

### Evaporazione nell'idrogeno.

$h+x$	$\tau$	$t$	$q$	$k_{18}$
44,0	407'	18,7 <sup>o</sup>	148,0	0,0881
44,0	389'	»	139,8	865
44,3	552'	19,25	209,4	879
43,0	263'	18,40	100,4	915
44,0	258'	»	97,7	923
43,7	344'	16,53	109,8	874
44,1	338'	»	105,1	855
44,1	172',5	16,53	54,3	871
44,3	336'	17,97	135,4	872
44,3	391'	»	135,4	882
44,1	431'	18,48	150,8	862
44,2	401'	»	140,8	862
43,6	137'	18,34	65,1	861
43,7	172'	»	59,9	858
44,3	448'	22,8	207,2	855
44,5	362'	»	167,3	853
45,4	93',2	23,5	44,6	852
43,8	55',3	»	27,7	863

La media di questi valori di  $k_{18}$ , che non ostante le mie cure per togliere le cause d'errore mostrano differenze abbastanza sensibili, è di: 0,0871 cui corrisponde il coefficiente in volume  $k'_{18} = 46,95$ . Il rapporto di questo coefficiente a quello dell'aria ottenuto in condizioni simili è  $= 3,52$ .

Feci ancora varie esperienze sulla diffusione del gaz carbonico, e nella seguente tabella trovansi i valori più concordanti; però per quanto io abbia posto cura nell'usare il gaz puro, nell'impedire che nei recipienti penetrasse dell'aria, ottenni talvolta valori notevolmente maggiori, e talvolta maggiori anche di quelli ottenuti per l'aria; sebbene l'apparecchio avesse già servito per l'idrogeno assai più difficile a rinchiudere perfettamente, e sebbene anche alla fine dell'esperienza il gaz apparisse chiaramente per le sue proprietà caratteristiche essere gaz carbonico. Credo che tali variazioni possano provenire da ciò, che essendo in que-

sto caso maggiore che non nell'aria la differenza di densità fra gli strati inferiori del gaz nel tubo, e gli strati superiori più asciutti e più densi possa più facilmente venir distrutto tale equilibrio instabile, e formarsi delle correnti, mentre non di rado tale equilibrio può sussistere e la diffusione avvenire abbastanza regolarmente.

Il gaz era prodotto coll'azione dell'acido cloridrico sul carbonato di calce: una soluzione di carbonato di soda arrestava i vapori di acido cloridrico, una bottiglia con acido solforico ed un tubo ad U con pomice imbevuta d'acido solforico disseccavano il gaz. Ecco ora i risultati delle esperienze più concordanti per dare un'idea del valore del coefficiente.

$h+x$	$\tau$	$t$	$q$	$k_{18}$
43,55	940'	17,13	56,6	0,0159
43,59	901'	»	55,3	162
43,63	925'	17,1	52,8	151
44,1	839'	»	78,8	148
43,72	264'	18,7	17,1	153
44,07	272'	»	17,3	151

La media di questi valori è 0,01554, il valore corrispondente del coefficiente di diffusione in volume sarebbe 8,38 ed il suo rapporto al coefficiente di diffusione nell'aria sarebbe 0,628.

Nel calcolo di queste esperienze ho seguito la formola di Stefan sulla cui verifica si hanno esperienze dello stesso, e feci anch'io delle esperienze esposte nella nota citata.

Collo stesso ragionamento esposto dal Meyer <sup>(1)</sup> per trovare il numero di molecole di ciascun gaz, che attraversano nell'unità di tempo l'unità di sezione, nel caso di due gaz, si deduce l'espressione del coefficiente di diffusione anche nel nostro caso. Per effetto della differenza delle pressioni parziali in sezioni diverse si ha un eccesso di molecole di vapore che vanno verso l'acido

(1) Meyer, *Die kinetische Theorie der Gase*, 1877, p. 165.

solforico, un eccesso di molecole d'aria che vanno verso l'acqua; la pressione totale verso l'acido solforico tende ad aumentare per il primo eccesso diminuito del secondo e diminuito anche per il numero  $x$  di molecole che sono assorbite dall'acido solforico; per questa tendenza un numero corrispondente di molecole della mescolanza tende a passare in senso contrario. Fatta così la somma del numero di molecole che realmente attraversano una sezione si ha che essa deve essere uguale al numero  $x$  di molecole assorbite dall'acido solforico. — L'espressione di questo numero di molecole risulta uguale a quella pel caso di due gaz, col cambiamento di  $N$  numero di molecole della mescolanza per unità di volume a  $0^\circ$  e 760 mm., in  $N_1$  numero di molecole del gas pure per unità di volume a  $0^\circ$  e 760 mm. Si ha dunque

$$x = \frac{\pi n}{8 N_1} (N_1 L_2' \Omega_2 + N_2 L_1' \Omega_1).$$

dovè  $n$  è la differenza del numero di molecole per unità di volume a  $0^\circ$  e 760 mm. in due sezioni distanti dell'unità;  $N_1$ ,  $N_2$  i numeri di molecole per unità di volume a  $0^\circ$  e 760 mm. del gaz e del vapore in una determinata sezione;  $L_1'$ ,  $L_2'$  le medie corse fra due urti successivi delle molecole di gaz e di vapore rispettivamente, nella mescolanza;  $\Omega_1$ ,  $\Omega_2$  le velocità di esse molecole. Si ha inoltre;

$$L_1' = \frac{1}{N_1 \pi \varsigma_1^2 \sqrt{2} + N_2 \pi \sigma^2 \sqrt{\frac{m_1 + m_2}{m_2}}}$$

$$L_2' = \frac{1}{N_2 \pi \varsigma_2^2 \sqrt{2} + N_1 \pi \sigma^2 \sqrt{\frac{m_1 + m_2}{m_1}}},$$

essendo  $m_1$ ,  $m_2$  le masse  $\varsigma_1$  e  $\varsigma_2$  i raggi delle sfere d'azione delle molecole di gaz e di vapore e  $\sigma = \frac{1}{2}(\varsigma_1 + \varsigma_2)$ . Si ha dunque pel coefficiente di diffusione;

$$D = \frac{x}{n} = \frac{\pi}{8} \left[ \frac{\Omega_1}{\frac{N_1}{N_2} N_1 \pi \varsigma_1^2 \sqrt{2} + N_1 \pi \sigma^2 \sqrt{\frac{m_1 + m_2}{m_2}}} + \frac{\Omega_2}{\frac{N_2}{N_1} N_2 \pi \varsigma_2^2 \sqrt{2} + N_2 \pi \sigma^2 \sqrt{\frac{m_1 + m_2}{m_1}}} \right].$$

Il coefficiente di diffusione quindi anche in questo caso varia col variare di  $N_1$  (si può bensì osservare che crescendo  $N_1$  decresce nella prima frazione  $\frac{N_1}{N_2}$ , e cresce  $\frac{N_2}{N_1}$  nella seconda per cui la variazione totale risulterà minore). Esperienze di Stefan con etere a varie temperature, cosicchè la tensione del vapore variò da 302 a 605 mm. proverebbero invece che il coefficiente è costante e determinato dalla sua formula, e quindi sarebbe anche da ammettere che veramente esista fra le molecole la ripulsione in ragione inversa della 5<sup>a</sup> potenza della distanza (1).

Comunque, il coefficiente dedotto colla formola di Meyer può essere usato nel nostro caso, in cui le variazioni di pressioni sono in ciascuna serie di esperienze quasi nulle. — Scegliendo un'esperienza fatta a 15°,74 ed alla pressione di 740 mm. (il cui risultato coincide col risultato medio delle altre esperienze), sostituendo al rapporto  $\kappa : n$  il rapporto dei volumi corrispondenti a 0° e 760 mm. ho trovato per D a 15°,74 e 740 mm. di pressione il valore 0,2443 essendo il centimetro, grammo e secondo le unità. Prendendo poi invece del rapporto di  $N_1$  ad  $N_2$  quello delle pressioni corrispondenti che sono ad essi proporzionali (e prendendo per queste pressioni che variano nelle diverse sezioni i loro valori medi), sostituendo a  $N_1 \pi \zeta_1 \sqrt{2}$  l'inverso della media corsa molecolare per l'ossigeno e ponendo  $N_1 \pi \zeta_1 \sqrt{2}$ , che sarebbe l'inverso della media corsa molecolare pel vapore acqueo  $= x^2$  si ha l'equazione:

$$\frac{283200}{183560000 + 5(306 + x)^2} + \frac{502900}{0,1958 x^2 + 5(306 + x)^2} = 0,2443.$$

Essa è di 4° grado in  $x$ , però osservando che il secondo termine del denominatore della 1<sup>a</sup> frazione ed il primo in quello della seconda sono assai piccoli rispetto agli altri due, si può sostituire in essi il valore dedotto dalle esperienze di Kundt e Warburg e così l'equazione diviene di 2° grado. Risulta così  $x = 342$  e sostituendo questo nuovo valore nei due termini suddetti si ha invece  $x = 341$  ossia si ha pel valore della media corsa molecolare del vapore nel vapore a circa 16° e 740 mm.  $L = 0,00000891$

(1) Boltzmann, Wiener Sitzb., 1872.

mentre dalle esperienze più dirette di Kundt e Warburg (1) si ha  $L = 0,00000649$ . L'accordo non è punto grande, ma la differenza non esce dai limiti di quelle trovate da Stefan anche per gaz perfetti.



SULLE APPARENZE ELETTROCHIMICHE ALLA SUPERFICIE DI UN CILINDRO ;  
STUDIO TEORICO DEL DOTT. VITO VOLTERRA.

Per primo A. Tribe (1) e successivamente il Prof. A. Roiti (2) si occuparono dell'estensione e della forma dei depositi che si ottengono in una lastra metallica immersa in un elettrolita percorso da una corrente. Per quanto è a mia cognizione, tali fenomeni vennero finora studiati soltanto sperimentalmente.

Il Prof. A. Roiti mi propose lo studio matematico del fenomeno nel caso in cui la corrente passasse in un elettrolita fra due lastre parallele metalliche in esso immerse e gli ioni venissero a depositarsi sopra un cilindro disposto parallelamente agli elettrodi.

In tal caso la deposizione degli ioni avviene in modo che una striscia longitudinale del cilindro risulta coperta da uno di essi, un'altra striscia dall'altro ione, mentre restano scoperte due porzioni del cilindro comprese fra i due depositi. Gli ioni si vedono comparire dopo alcuni istanti da che è cominciato il passaggio della corrente ed il passaggio successivo di essa non fa che aumentare la grossezza degli strati depositati, senza sensibilmente variare l'ampiezza delle quattro regioni in cui viene a suddividersi la superficie del cilindro. Le correnti possono allora considerarsi come stazionarie.

(1) *Pogg. Ann.* 1876, Bd. 155, p. 540.

(2) *Philosophical Magazine*, S. 5. vol. XI.

(3) *Nuovo Cimento*, S. 3, vol. X.