NUOVE CONSIDERAZIONI

SULLE AFFINITÀ DE' CORPI PEL CALORICO, CALCOLATE
PER MEZZO DE' LORO CALORI SPECIFICI, E DE' LORO
POTERI REFRINGENTI ALLO STATO GAZOSO

DEL SIG. CAV. AMEDEO AVOGADRO

PROFESSORE DI FISICA

Ricevute addi 17. Gennajo 1822.

1. In una Memoria pubblicata nella Biblioteca Italiana, in Dicembre 1816, e Gennajo 1817. io avea fatta osservare tra i calori specifici de' gaz composti , e quelli de' loro gaz componenti una relazione, che mi avea condotto, per mezzo di alcune idee teoriche ad una determinazione delle affinità de' corpi pel calorico, dedotta dai loro calori specifici allo stato gazoso. In due Memorie poi, inserite nel Tomo XVIII.º degli atti della Società Italiana, ho cercato di stabilire pur anche una relazione fra le affinità de' corpi pel calorico, così calcolate, e i loro poteri refringenti allo stato gazoso, epperciò anche indirettamente tra i calori specifici de' corpi gazosi, e i medesimi poteri refringenti, cosicchè data l'osservazione della prima di queste qualità in un corpo gazoso, se ne potesse conchiudere la misura della seconda, e reciprocamente; ma siccome l'accordo fra le osservazioni di questi due generi, per mezzo delle formole dedotte da alcune di esse, sebbene assai soddisfacenti, non era intieramente esatto, io avea indicati come due sistemi diversi di affinità, e di poteri refringenti delle diverse sostanze, a cui queste osservazioni si riferivano, l'uno risultante dalle osservazioni de'calori specifici, l'altro da quelle de'poteri refringenti , lasciando alle ulteriori osservazioni la decisione

della preferenza da concedersi all'uno, piuttosto che all'altro di essi, o per meglio dire la riunione di questi due sistemi in un solo per mezzo delle correzioni, che queste nuove osservazioni verrebbero ad arrecare ai risultati dell' uno, e dell'altro.

Dopo la pubblicazione delle citate Memorie non comparve alcuna nuova osservazione a questo riguardo (1): ma io ho fatta riflessione che quei due sistemi non erano fondati che sul calcolo di alcuna delle osservazioni già esistenti, sia dei calori specifici, sia dei poteri refringenti, che io avea riguardate come le più decisive quanto allo stabilimento di quelle relazioni, e che si sarebbe ottenuta, senza alcuna nuova osservazione, la desiderata riunione di essi in un solo sistema assisi prossimo al vero, prendendo delle medie tra le osservazioni di ciascun genere, e paragonandone i risultati; mentre così la disparità, che già non era molto grande sarebbe divenuta minore fra i due sistemi, e si sarebbe quindi potuto addottare un sistema medio fra loro, come il più probabile nello stato attuale delle nostre cognizioni.

Per altra parte si sono in questi ultimi anni date determinazioni più esatte delle densità de' corpi gazosi, che sono uno degli elementi di questi calcoli, e si è fatta particolarmente una variazione assai notabile a quella che era generalmente addottata pel gaz idrogeno; e le osservazioni stesse de' calori specifici, e de' poteri refringenti di queste corpi, oltre i cangiamenti dipendenti da queste variazioni

retto, e seggetto a troppe incertezze nell' applicazioni, perchè possa considerarsi come il risultato della esservazione, e paragonarsi con quella che risulta dallo sperienze dirette de Signori Bérard e De la Roche, di cui abbiamo fatto uso, e da cui altrondo è poco diversa.

⁽i) I Signori Clément et Desormes, e il Sig. Mollet hanno dedotte dalle loro sperienze sul calore svolto, o assorto nella condensazione e dilatazione de' gaz la determinazione de' calori specifici di alcuni di essi; ma questa determinazione è fondata sopra un meto de troppo indi-

nelle densità, mi parvero anche ammettere qualche correzione per altri riguardi, che erano stati trascurati dai loro antori. Finalmente io ho pure scoperta una piccola inesatezza nello stabilimento teorico della formola generale di relazione tra le affinità pel calorico, e i poteri refringenti de' corpi gazosi, la quale, sobbene non potesso avere che una leggerissima influenza sui risultati finali, pure io dovea fare svanire, per dare alla teoria, e ai risultati medesimi tutta la precisione di cui essi potean essere suscettibili.

Mi son dunque determinato a rivedere i calcoli di cui si tratta, dietro a queste diverse considerazioni, e mi propongo di esporre in questa Memoria i nuovi risultati a cui sono stato condotto; ma perchè il lettore abbia sott' occhio tutto il complesso di questa teoria, e possa scorgere più facilmente lo scopo, e la natura delle correzioni che io credo dover applicare ai calcoli che vi si riferiscono, ne richiamerò qui di nuovo i principii già stabiliti nelle Memorie precedenti, aggiungendovi le nuove riflessioni da me fatte posteriormente sopra quest' oggetto, ed applicando quindi ai risultati numerici le correzioni, e la maniera di procedere sopra accennata, verrò a riunirli in quell'unico sistema, con cui io credo potersi rappresentare più prossimamente tutte le osservazioni.

2. I Sigg. Bérard e De la Roche hanno fatto vedere, in una Memoria pubblicata negli Annales de Chimie et de Physique (Janvier et Février 1813.) che i diversi gaz hanno un calore specifico proprio a ciascuno di loro, sia a volume uguale, sia a peso uguale, e che dee dipendere dalla lorg affinità pel calorico combinata colle leggi della costituzione gazosa (a).

calore specifico a volume uguale sotto una data pressione e temperatura fosse lo stesso per tutti i finidi aeriformi. Tuttavia i Signori Dulong e Petit avendo trovato colle loro sperienze,

⁽a) Le sperienze di Bérard e De la Roche si oppongono così alla supposizione a cui le sperienze di Grawford, da altri fisici fatte con minor accuratezza, potevano lasciar luogo, che il

86

Se si potesse determinare la legge secondo la quale questa dipendenza ha luogo, e che pare naturale supporre la stessa per tutti i gaz, si potrebbe calcolare il calore specifico de' gaz composti per mezzo di quelli de' loro gaz componenti ; poichè quanto all' affinità medesima delle sostanze composte pel calorico , egli è molto verisimile , che essa risulti immediatamente da quelle de' loro componenti, e possa esserne dedotta con una semplice regola d'alligazione, il che non ha luogo ne' calori specifici secondo i risultati delle sperienze di Bérard e De la Roche. Ciò posto io ho pensato potermi servire di questi risultati medesimi , per la determinazione della legge di cui si tratta, e tentar-così di stabilire ad un tratto le affinità delle diverse sostanze, a cui si riferiscono pel calorico, e la relazione cercata tra i calori specifici de' gaz componenti, e quelli de' gaz composti. Questo fu l'oggetto della sopra citata Memoria pubblicata nella Biblioteca Ita-

Io son partito dalla mià ipotesi dell' aguaglianza di distana delle molecole di tutti i gara pressione e temperatura uguale (Journal de Physique Juillet 1811., et Février 1814.), sonza la quale non veggo alcun mezzo di spiegare la semplicità de rapporti de volumi nelle combinazioni de fluidi aeriformi, ed ecco come ho ragionato. Poichè secondo quest' ipotesi il numero delle molecole a ugual pressione

liana, di cui credo dover qui presentare un breve transunto.

che II calær specifico di molti corpi, solidi, principalmente metallici, rifaritio di un numero uguale dei laro atomi, o molecole è menibilimente lo tesse per tutti (Annales de Chimie et de Plys, Avril 1819.) hanno cercato di estendere per anologia lo sizaso principio alle sostanze gazoes, il che ricade cassonialmente un'il accessione, pichie me corpi gazzai i volumi, a pessione, o temperaturia i guale, appresentano in generale le molecole: ma questa supposizione ci obbligherebbe ad ammettere nelle speriense di Bérard e De la Roche errorir, che psion incompatibili cel loro grado d'eastrezza, e mi pare probabile che il principio di Dalong e Petti non ha luogo che per appressimazione nei corpi solidi medenimi da essi esaminanti.

e temperatura è lo stesso in un dato volume per tutti i gaz, i calori specifici de' diversi gaz a volume uguale rappresentano le quantità di calorico, che un ugual numero di molecole de' medesimi dee prendere attorno a se, perchè la forza ripulsiva , o tensione del calorico aumenti d'una data quantità. Ora queste quantità debbono necessarimente dipendere dalla maggiore o minore attrazione che ciascuna molecola esercita sul calorico sia per la sua massa, sia per l'affinità particolare della sua sostanza pel medesimo, poichè l' estensione della sfera, in cui queste quantità di calorico debbono condensarsi è uguale per tutti i gaz, secondo la stessa ipotesi. Si tratta dunque di sapere secondo qual legge cresce il calore specifico dei gaz per ciascuna molecola, che è quanto dire a volume uguale, a misura che cresce il potere attrattivo assoluto di ciascuna molecola pel calorico. Risulta in primo luogo dalle sperienze di Bérard e De la Roche. che esso non cresce in ragion semplice di questo potere attrattivo ; poiche paragonando i calori specifici de' gaz composti con quelli de' gaz semplici che li compongono, si osserva, che in generale quando vi è condensazione nella combinazione, vale a dire, secondo la nostra ipotesi, diminuzione del numero di molecole integranti , il calore specifico de' gaz composti a peso uguale è minore di quello che risulterebbe per una semplice regola d'alligazione dai calori specifici de'gaz componenti, a peso uguale : d'onde segue che la stessa quantità e qualità di materia non produce la stessa somma di calore specifico, quando essa è riunita in un minor numero di molecole, quantunque il suo potere attrattivo assoluto per questo fluido debba rimanere lo stesso. Quindi si dee conchiudere, che il calore specifico di ciascuna molecola si aumenta secondo una legge meno rapida che il suo potere attrattivo pel calorico. Supponiamo dunque che esso cresca secondo una potenza frazionaria di questo potere, o in altri termini, che il potere attrattivo d'una molecola pel calorico sia proporzionale ad una

potenza intiera di questo calore specifico, il che è l'ipotesi più semplice che si possa fare a questo riguardo; noi potremo, per mezzo delle sperienze di Bérard e De la Roche, che ci danno i calori specifici di alcuni gaz composti, e quelli de' loro gaz componenti, determinare l'esponente di questa potenza.

Serviamoci per esempio, in primo luogo, a tale oggetto del calore specifico del gaz acido carbonico, paragonato con quelli del gaz ossido di carbonio, e del gaz ossigeno, de' quali si può concepire esser composto. Secondo le citate sperienze i calori specifici del gaz ossido di carbonio, del gaz ossigeno, e del gaz acido carbonico, a volume uguale, prendendo per unità quella dell' aria atmosferica, sono espressi rispettivamente dai numeri 1,0340; 0,9765; e 1,2583. Ora si sa che un volume di gaz acido carbonico può considerarsi come formato da un volume uguale di gaz ossido di carbonio, e dalla metà di questo volume di gaz ossigeno: d' onde segue secondo la nostra ipotesi sulla costituzione de' gaz, che una molecola di gaz acido carbonico è composta d' una molecola di gaz ossido di carbonio, e d' una mezza molecola d'ossigeno. Chiamando dunque m l' esponente incognito della potenza del calore specifico a volume uguale, ossia riferito a ciascuna molecola, secondo la quale supponiamo che cresca il potere attrattivo di questa molecola pel calorico, i poteri attrattivi delle molecole di queste tre sostanze saranno rispettivamente rappresentati da (1,0340)", (0,9765)", e (1,2583)", e il potere attrattivo della molecola di gaz acido carbonico dovendo essere uguale alla somma dei peteri attrattivi d'una molecola di gaz ossido di carbonio, e d' una mezza molecola d'ossigeno, si avrà l'equazione esponenziale

$$(1, 0340)^m + \frac{1}{2}(0, 9765)^m = (1, 2583)^m,$$

per mezzo della quale si potrà determinar m, e trovo che essa ci dà m = 1,1888, numero poco diverso dall'intiero

2. Facendo un simile calcolo per diversi altri gaz composti, di cui si possono paragonare più o meno direttamente i calori specifici con quelli de' loro gaz componenti, secondo le sperienze di Bérard e De la Roche, si trovano, come si può vedere nella citata Memoria valori di m. tutti compresi tra 1, e 3, e di cui la media è 2, 091. Quindi diviene molto probabile, che la nostra ipotesi si verifica colla potenza 2, dovendosi le differenze presentate da queste diverse comparazioni, attribuire agli errori inevitabili delle sperienze; vale a dire, che il potere attrattivo d' una molecola di sostanza qualunque pel calorico è come il quadrato del calore specifico di questa molecola, ossia d'un volume dato del gaz a cui essa appartiene, o altrimenti, che questo calore specifico è in ragione della radice quadrata del potere attrattivo della molecola pel calorico.

Ammettendo questo risultato, se ne deduce la formola seguente, per mezzo della quale si possono calcolare i calori specifici de gaz composti, quando si conoscono quelli de'loro gaz componenti, o quello di uno de'gaz componenti quando si conoscono quelli degli altri componenti, e quello del gaz composto.

 $C^{a} = p' c'^{a} + p'' c''^{a} + ec.$

In questa formola C è il calore specifico del gaz composto, e,e', ec. quelli de' suoi gaz componenti, e p', p', ec. i numeri intieri, o frazionarii di molecole, o di volumi di questi ultimi, che concorrono a formare una molecola, o un volume del gaz composto.

3. Con questa formola, e supponendo esatte le determinazioni de' calori specifici del gaz ossigeno, del gaz ossido di carbonio, del gaz idrogeno, e del gaz zacto, secondo le sperienze di Bérard, e De la Roche, si può calcolare il calore specifico del gaz di carbonio (che non può esser conosciuto per mezzo di sperienze immediate), e quindi quelli del gaz acido carbonico, del gaz ossido d'azoto, e del gaz ossido d'azoto, e del gaz ossido d'azoto, e del gaz ossido d'azoto, e

Tomo XIX.

delle sperienze mostrerà sinteticamente il grado di conformità della nostra formola coi fatti, da cui l'abbiamo dedotta analiticamente.

Ecco una tavola di questi risultati; le particolarità del calcolo si possono vedere nella citata Memoria. Vi ho aggiunti i poteri attrattivi delle molecole pel calorico, ossia i quadrati de' calori specifici; essi hanno per unità, in conseguenza della maniera stessa con cui il calcolo fu stabilito, il potere attrattivo che apparterebbe alla molecola dell'aria, considerata come un fluido omogeneo.

Nomi delle sostanze	Potere attrattivo della molecola pel calorico	Calore specifico del gaz a vo- lume uguale, calcolato	Calore specifico del gaz secondo le sperienze im- mediate
Ossigeno Azoto Idrogeno Ossido di carbonio Carbonio Acide Carbonice Ossido d' azoto Gaz eleifico	o, 95355 o, 0116 o, 8160 i, 0692 i, 1828 i, 5460 i, 4884 2, 8148	o, 9765 1, 0058 0, 9033 1, 0340 1, 0876 1, 2484 1, 2200 1, 6777	o, 9765 basi del o, 9233 calco- r, 0340 lo x, a583 1, 3503 1, 5530

N. B. Non si ha alcuna sperienza immediata sul calore specifico del gaz azoto ; il risultato qui indicato si deduce dal calore specifico del gaz ossigeno c, 9765, e dalla mescolanza dell'aria in volume o, az d'ossigeno, e o, 79 d'azoto.

Nal calcolo relativo al gaz di carbonio si suppone il gaz essido di carbonio formato d'un merzo volume di gaz di carbonio, eu mezo volume d'ossigeno, e il gaz acido carbonio d'un mezzo volume di gaz di carbonio, e d'un volume d'ossigeno. Alcani autori hanno supporto il volume del gaz di carboni on questi composti del doppio pilo grande, ima questo è indifferente pel calcolo de' calori specifici de' gaz composti, purchè si ritenga per tutto la stessa jotosi.

Le differenze che si veggono tra i risultati calcolati, e quelli dati immediatamente dalle sperienze sono evidentemente comprese ne' limiti degli errori, di cni esse sono suscettibili. Si avrebbe un sistema alquanto diverso di risultati partendo dal calore specifico osservato del gaz acido carbonico, combinato con quello dell' ossigeno, dell' azoto, e dell' idrogeno, e calcolando così il calore specifico del gaz ossido di carbonio, e del gaz oleifico; ma la conformità approssimata dei risultati osservati, e dei risultati calcolati non lascierebbe d'avervi luogo.

Per mezzo della stessa formola, e delle sperienze di Bérard e De la Roche si possono anche calcolare i poteri attrattivi della molecola pel calorico, e i calori specifici di alcani altri gaz composti, sui quali non si ha ancora alcuna sperienza, e ne ho dati alcuni esempi nella citata Memoria; ma queste sorta d'applicazioni non possono farsi, se non alle sostanze gazose, poichè a queste sole si applicano i nostri ragionamenti. Tuttavia l'attrazione della molecola d'una sostanza pel calorico, una volta determinata, dee sempre rimaner la stessa in qualunque stato la sostanza si trovi, purchè non si cangi la molecola integrante; ma il calore specifico non può più seguire la stessa legge, che nelle sostanze gazose, relativamente a quest'attrazione.

4. Dividendo i calori specifici de' gaz a volume uguale pecifici a peso nguale, quali li danno indicati i Signori Bérard e De la Roche; ma la teoria che abbiamo qui esposta ci somministra relativamente a ciascuno de' gaz di cui abbiamo parlato, un dato del quale possiamo fare un altro uso importante. Questo è il potere attrattivo della loro molecola pel calorico, che diviso similmente per la massa di questa molecola, vale a dire per la densità de' gaz medesimi, dee darci l'affinità propria della loro sostanza pel calorico, poichè il potere attrattivo assoluto di cui si tratta dee necessariamente essere il prodotto di questa affinità per la massa della mole-

cola. Anzi non è nemmen necessario, quanto ai gaz composti di partire dal potere attrattivo della lor molecola pel calorico per trovare, secondo la nostra teoria, l'affinità della lor sostanza per questo fluido; si può dedur questa immediatamente da quelle de' loro gaz componenti per mezzo d' una semplice regola d'alligazione, poiche abbiamo supposto questa regola applicabile alle affinità pel calorico, quantunque non lo sia ai calori specifici. Quindi si potrà anche calcolare l'affinità pel calorico, che si dee supporre, ad al. cuni composti, di cui i componenti sono gazosi, ma che non lo sono essi medesimi, e di cui non si può per conseguenza conoscere la costituzione della molecola, cosicchè bisognerebbe senza ciò fare su questa un' ipotesi, per dedurne indirettamente l'affinità pel calorico. Con questi diversi mezzi io avea calcolata nella già più volte citata Memoria partendo dai risultati sopra indicati di Bérard e De la Roche, e seguendo i dati più esatti che allora si aveano sulle densità de' gaz, e sulle proporzioni degli elementi ne' diversi composti, una tavola dell'affinità di molte sostanze pel calorico disposte secondo l'ordine di queste medesime affinità, dalla più debole alla più forte. Ne estrarrò qui quella parte che riguarda le sostanze di cui ho già parlato, ed alcune altre, di cui avremo occasione di occuparci più particolarmente in appresso.

Nomi delle sostanze	Loro affinità pel calorico	
Ossigeno Gaz essido d'azoto Acido carbonico Azoto Gaz essido di carbonio Carbonio Acqua Acqua Gas eleifico Ammoniaca Idrogeno	o, 864o o, 9786 1, 0174 1, 0438 1, 1047 1, 4216 2, 0685 2, 9103 11, 1460	Osservazione. Queste affinità pol calorico sono espresse pren- dende per unità qualla che l'aria avrebbe pel calorico considerandola come un flui- do emogeneo; sarebbe facile riferirle all'affinità di uno do' gaz semplici, per esempio del- l'ossigeno presa per unità , dividendole tutte pel numero che esprime nella tarola l'af- finità di queste gaz pel calo- rico; ma ciò è indifferente pei rapporti tra questi nu- merì.

La considerazione di questa tavola mi avea poi presentata un' osservazione importante, cioè che l'ordine di queste affinità pel calorico coincideva assai bene con quello che ci è noto sull' ossigenicità delle stesse sostanze cioè su quella proprietà per cui le une fanno funzion d' acido, e le altre funzion d'alcali, o come altri si esprimono le une di sostanze elettro-negative ; e le altre di sostanze elettro-positive nelle loro mutue combinazioni, e sulla quale si può vedere la Memoria che ho pubblicata nel 1809, nel Journal de Physique T. 69. Secondo questa tavola infatti le sostanze che hanno minor affinità col calorico sono appunto le più ossigeniche, ossia quelle che fanno funzione di sostanze elettro-negative relativamente a un maggior numero delle altre, e quelle in cui quest'affinità è maggiore sono le meno ossigeniche, ossia le più atte a servir di base, o di sostanza elettro-positiva nelle combinazioni. Si avrebbe dunque nella determinazione di queste affinità de' corpi pel calorico, per mezzo de calori specifici, un mezzo più esatto e più generale, come ho osservato nella stessa Memoria suddetta, di quelli che sin qui si possedessero, per fissare il grado delle loro ossigenicità, e quindi le relazioni d'affinità tra loro, il che sarebbe importantissimo per la Chimica.

5. Ma per attenerci quì a quello che ha poi formato l'oggetto delle due Memorie, di cui ho già parlato, inserite negli atti della Società Italiana, e che dee anche formar più specialmente quello della presente Memoria, i numeri di questa stessa tavola delle affinità dei corpi pel calorico, paragonati coi poteri refringenti di alcune delle sostanze che essa comprende, allo stato gazoso, quali furono determinati dalle sperienze de' Signori Biot e Arago (Mémoires de l'Institut 1806.) mi hanno poi anche presentata una prossimità, e una conformità d'ordine, che mi ha suggerita l'idea di ricercare una relazione tra queste due qualità, come ho fatto nella prima delle due citate Memorie, negli atti della Società Italiana. Io non ripeterò qui la serie de' ragionamenti, per cui sono stato condotto ad una formola esprimente questa relazione, e che applicata alle osservazioni si è trovata rappresentarle con sufficiente esattezza : Riferirò solo la formola stessa, di cui l'applicazione è per se stessa indipendente da quei ragionamenti, e richiamerò in breve la maniera con cui ragionando secondo i principii della Teoria Newtoniana dell'emissione della luce, e della rifrazione, si può concepire una ragion fisica della relazione, che questa formola racchiude, e che è appunto quella che me l'ha suggerita. La formola di cui si tratta, presa sotto alla sua forma più generale, ed astratta, consiste in questo, che chiamando A l'affinità d' una sostanza qualunque pel calorico, espressa in un' unità qualunque, il poter refringente di quella sostanza allo stato gazoso, e ridotto ad una densità co-

stante per tutte le sostanze, e qualunque sia pure l'unità

che si voglia addottare dei poteri refringenti, è espresso da KA $+ n/\Lambda$, K ed n essendo due coefficienti costanti, cioè questo poter refringente è composto di due termini l' uno proporzionale all'affinità, e l'altro alla radice quadrata della medesima.

Ecco ora come ci possiamo render ragione di questa relazione, nella teoria dell' emissione della luce, secondo i ragionamenti suddetti che io avea fatti per arrivarvi . Il poter refringente, secondo questa teoria, corretto dell' influenza della densità, non è altro che l'affinità per la luce, propria a ciascuna sostanza. Basta adunque supporre, conformemente all'opinione di molti Fisici, che la sostanza della luce è essenzialmente la stessa che quella del calorico , vale a dire che il calorico contenuto ne' corpi non è che la luce fissata attorno alle loro molecole, per ispiegare l'accrescimento del poter refringente coll'accrescimento dell'affinità pel calorico. Ma una conseguenza di questo medesimo accrescimento d'affinità pel calorico è l'accumulazione d'una più grande quantità di questo fluido attorno alle molecole de' corpi ; ora il calorico possedendo una forza ripulsiva per le sue proprie molecole, si dee supporre che questa forza ripulsiva si esercita pure sulle molecole del calorico in moto, cioè della luce; ne dee quindi risultare una specie di poter refringente negativo, proporzionale alla densità del calorico nel corpo, il quale distrugge una parte del poter refringente positivo del medesimo. Se la quantità di calorico così condensata attorno alle molecole del corpo, considerato sotto una densità costante H, e quindi la diminuzione che ne risulta nel poter refringente del medesimo, fosse proporzionale all'affinità stessa del corpo pel calorico, il poter refringente residuo resterebbe sempre proporzionale a questa affinità, e ciò potrebbe supporsi aver luogo ne' corpi gazosi a temperatura e pressione uguale, per cui le molecole integranti sono sempre alla stessa distanza, se non v'intervenisse una circostanza, che ha un' influenza diversa sui diversi gaz.

Questa circostanza è il volume della molecola integrante medesima, che occupa necessariamente nella sfera, in cui il calorico dee accumularsi, un sito più o meno grande, essendo questo volume probabilmente maggiore per quelle sostanze, per cui la massa della molecola è maggiore. Prendiamo la supposizione più semplice a questo riguardo, cioè, che il volume delle molecole integranti sia proporzionale alla loro massa; chiamando d questa massa per un corpo qualunque, ossia la densità del gaz di questo corpo sotto ad una data pressione e temperatura , il sito occupato in ciascuna sfera dalla molecola sarà pure rappresentato da d, ma la sottrazione di questo sito dal volume totale della sfera cagionerà un' espulsione di calorico dipendente dalla maggiore o minor quantità del medesimo accumulato in tutta la sfera, cioè dal potere attrattivo della molecola pel calorico, che è rappresentato da dA; quest' espulsione, o diminuzione del calorico, che senza questa circostanza si conterrebbe in quella sfera, sarà dunque una funzione di d. dA ossia di da A; questa diminuzione di calorico sarà un accrescimento del poter refringente, a cui il corpo sarebbe ridotto pel calorico attratto attorno alla molecola, e che vi esercita il suo poter refringente negativo ; e per soddisfare alla legge indicata dalle osservazioni si trova che questa diminuzion di calorico dee supporsi proporzionale alla radice quadrata della suddetta espressione daA, cioè a dVA. Infatti in questa supposizione la quantità di calorico accumulata attorno a ciascuna molecola sarà mdA - nd/A, m, e n essendo due coefficienti costanti, e il poter refringente di ciascuna molecola diverrà $dA - (mdA - nd\sqrt{A})$, e dividendo per d, si avrà il poter refringente corretto dall' influenza della densità, proporzionale pei diversi gaz a, $A = (mA - n\sqrt{A})$ ossia $(1-m)A + n\sqrt{A}$, che facendo 1 - m = K diviene KA + n√A, quale le osservazioni lo indicano.

Dopo la pubblicazione della mia Memoria su questa relazione tra il poter refringente de'corpi gazosi, e la loro

affinità pel calorico, i lavori dei Signori Young, Fresnel, e Arago hanno dato un grado assai grande di probabilità alla teoria delle ondulazioni d'un fluido elastico generalmente sparso negli spazii celesti, e in tutti i corpi, per ispiegare i fenomeni della luce, in vece della teoria dell' emissione della luce dai corpi luminosi, che le scoperte, e le speculazioni di Newton aveano fatto quasi esclusivamente addottare dalla maggior parte de' fisici, e che io stesso ho seguita in quel ragionamento, che mi ha servito di guida nel ricercar la suddetta relazione, e di cui la spiegazione teorica della medesima, or ora arrecata, non è che una compendiosa esposizione. Diviene adunque interessante l'esaminare a che si riduca questa spiegazione tradotta nella teoria delle ondulazioni, e vedere se essa vi divenga più o meno probabile che nella teoria Newtoniana dell' emissione, e su questo punto ci tratterremo un momento avanti di passare alle applicazioni della nostra formola.

Secondo questa teoria la forza refringente più o men grande d'un corpo dipende dalla maggiore o minor densità che vi ha l'etere, o fluido universalmente sparso, per cui le ondulazioni luminose si propagano, e la densità di quest' etere in un corpo sta a quella che lo stesso etere ha nel vacuo, come il quadrato del seno d'incidenza al quadrato vacuo del seno di rifrazione, nel passaggio delle ondulazioni dal vacuo in questo corpo, cioè come sen. i:sen. i, ossia come sen. i.; chiamando i l'angolo d'incidenza, e i quello di rifrazione ; cioè la densità dell'etere nel corpo di cui si tratta sarà espressa da sen. i , prendendo per unità delle densità quella dell' etere nel vacuo, e l'eccesso della densità dell'etere nel corpo sopra la sua densità nel vacuo sarà, ritenendo sempre la stessa unità, sen. 1 , cioè avrà la stessa espressione che il poter refringente assoluto nella teoria di Newton (il quale è rappresentato come si sa dall'eccesso del Tomo XIX.

quadrato della velocità che si attribuisce in questa teoria alla luce nel corpo refringente sopra il quadrato di quella che ha nel vacuo), prendendo per unità la velocità della luce nel vacuo. Quello adunque che si chiama poter refringente assoluto nella teoria dell'emissione, non è, nella teoria delle ondulazioni che l'eccesso della densità dell'etere nel corpo di cui si tratta sopra quella che ha luogo nel vacuo, ossia la condensazione di quest' etere per l'attrazione delle molecole del corpo sopra di esso, e il poter refringente corretto dell'influenza della densità del corpo, non è che la densità a cui lo stesso eccesso si ridurrebbe, quando ciascun corpo si concepisse ridotto alla stessa densità comune. Nei corpi gazosi sottoposti alla stessa pressione e temperatura, quest'eccesso così corretto potrebbe considerarsi come proporzionale all' affinità del corpo per l'etere, e se supponiamo che quest' etere, per cui le ondulazioni luminose si propagano sia il calorico stesso, si concepisce, come quest' eccesso di densità, cioè la forza refringente del corpo cresca a misura che cresce la sua affinità pel calorico: ma una ragione analoga a quella che abbiamo arrecata nella teoria dell' emissione, spiegherà pure perchè esso vi cresca secondo una legge men rapida che quest' affinità. Qui non si può più supporre alcuna forza refringente negativa del calorico, accumulato in virtù della forza attrattiva del corpo sul medesimo, poichè anzi nella condensazione di questo calorico, consiste secondo la teoria delle ondulazioni il poter refringente positivo : ma in vece dell'influenza che avevamo attribuita al volume occupato dalla molecola per escludere una porzione di questo calorico e così della forza ripulsiva sulla luce, che esso era supposto esercitare, e per aumentare così indirettamente il poter refringente che il corpo avrebbe avuto, se questa quantità di calorico accumulato fosse stata proporzionale all'affinità del corpo pel medesimo, possiamo qui supporre alla sottrazione del sito occupato da questo volume un' influenza diretta per aumentare la densità stessa del calorico, ridotto

così in minore spazio, e quindi il poter refringente, e se quest' effetto segue la stessa legge che la supposta diminuzione di calorico, la relazione del poter refringente coll'affinità del corpo pel calorico rimarrà quale l'abbiamo stabilita; bisognerà cioè supporre, in questa nuova teoria, che l'aumento di densità prodotto da questa causa attorno a ciascuna molecola in un gaz sottoposto ad una data pressione e temperatura ossia la quantità di calorico, che avrebbe occupato il luogo occupato dal volume della molecola, e che dee spandersi nel rimanente spazio, è proporzionale, per le stesse ragioni sopra allegate a \(\lambda . d A, ossia d \sqrt{A}; \) che quindi la densità del calorico che senza questa circostanza sarebbe stata proporzionale a dA diviene direttamente $KdA + nd\sqrt{A}$, essendo K e n due coefficienti costanti, e che per conseguenza, dividendo per la densità si ha così KA+n/A, come sopra, pel poter refringente corretto dalla densità. Così l'influenza di questa circostanza che nella teoria Newtoniana non si poteva riferire, che al calorico attratto dal corpo in virtù della stessa forza che esso esercitava sulla luce o calorico in moto, e come accidentale relativamente alla forza refringente, anzi esercente una forza contraria, qui viene ad agire direttamente sulla densità stessa del calorico in cui consiste il poter refringente, onde la spiegazione della relazione di cui si tratta viene ad acquistare maggior semplicità nella teoria delle ondulazioni, che in quella dell' emissione della luce (1).

(1) Si potrebbe però oggettare a questa piegazione nella teoria dello ondulazioni che la parte della condensazione prodotta dalla quantità di calorico ndi/A di cui la molecola occupa il luogo non essendo più controbilanciata dalla forza attrattiva della molecola pel medesimo, non potrebbe più rimanere in esullibrio non potrebbe più rimanere in esullibrio colla forza elastica dell'etere, o calorico
che si trova nel vacuo, o ne' corpicircostanti, especció dovrebbe questa
quantità essere esacciata dal corpo, e
la densità del finido rimanento restar
proporzionale all'affinità del corpo pel
medesimo; ma si può rispondere che
quella densità dell'etere, da oni di-

6. Ma lasciando da parte queste teorie, che non possono che essere avviluppate ancora in molta oscurità ed incertezza, ritorniamo alla nostra formola, e alle sue applicazioni, e cerchiamo in primo luogo la forma che essa dee prendere quando si voglia prendere per unità de' poteri refringenti il poter refringenti dell'aria atmosferica, come si suol fare trattandosi de' poteri refringenti de' fluidi aeriformi. Qui appunto si era introdotta nella maniera di procedere adoperata nella mia Memoria precedente sulla relazione di cui si tratta, la piccola inesattezza che ho annunziata di sopra. Poichè abbiamo presa l'affinità dell'aria considerata come un fluido omogeneo, pel calorico, per le unità di queste affinità, è chiaro che per addattare la nostra formola di relazio-

pende il poter refringente del corpo, è la densità media che ha luogo accomunando tutte le parti della sfera di calorico che circonda ciascuna molecola del corpo, mentre l'equilibrio tra l'etere interno, e l'etere esterno al corpo esige solamente che l'elasticità degli esterni strati di ciascuna di queste sfere sia uguale a quella dell' etere circostante; ora la legge di distribuzione dell' etere o calorico in ciascuna sfera, dal centro alla superficie, può esser tale che un aumento notabile della densità media non cagioni che un aumento molto minore della densità, ed elasticità superficiale in ciascuna sfera, epperò una espulsione di calorico e quindi una diminuzione nel poter refringente che ne dee risultare, proporzionale bensì a quest' aumento di densità, ma che non lo distrugge intieramente. Si dirà che se la densità media di cui si tratta dee risultare da quella di tutte le parti di

ciatcuna sfera di calorico, dovrebbe pur concorrervi la quantità di calorico di cui la molecola stessa più o meno voluminosa occupa il luogo verso il centro della sfera, epperciò nulla importa per la determinazione di questa densità media che questa quantità si trovi nel sito occupato dalla molecola, o sparsa in tutta l'estensione della sfera, onde ne seguirebbe che, poichè sappiamo che questa circostanza cagiona un' espulsione qualunque sissi d' etere o calorico, essa dovrebbe produrre una diminuzione della densità media, e non un aumento; ma bisogna osservare che la quantità così condensata attorno al centro in un piccolissimo spazio non potrebbe influire che sulle ondulazioni che attraversassero questo spazio, e il numero delle quali è infinitamente piccolo relativamente al numero totale de' raggi luminosi, onde non dec tenersene conto nella determinazione della densità media di cui si tratta.

ne tra il poter refringente, e l'affinità d'un corpo pel calorico alla supposizione che si prenda pure per unità de poteri refringenti il poter refringente dell'aria atmosferica, bisogna dividere l'espressione generale del poter refringente KA+n/\(^{1}\), per quella del poter refringente dell'aria secondo la stessa formola cora considerando l'aria come un fluido omogeneo di cui l'affinità pel calorico è 1, il suo poter refringente secondo la stessa formola diverrebbe semplicemente K+n, onde l'espressione cercata sarebbe \frac{\text{K}+n/\(^{1}\)}{\text{K}+n}

ossia $\frac{K}{K+n}$ $A + \frac{n}{K+n}$ \sqrt{A} . Sotto questo aspetto io ho considerata la cosa nella citata Memoria, e alla forma indicata si riduce in conseguenza la formola che vi ho stabilita

$$P = \frac{\tau - m}{1 - m + n} \cdot A + \frac{n}{1 - m + n} \cdot \sqrt{A}$$

facendovi I - m=K. In questa formola la somma dei due coefficienti è uguale a 1, come ciò non potea essere altrimenti, poichè secondo l'addottata supposizione il valore di P dee qui ridursi a 1 quando A=1, come per l'aria, onde essa può mettersi sotto la forma P=pA+(1-p)/A, sotto cui l'ho adoperata nella mia Memoria. Ma quella supposizione che il potere refringente dell' aria sia quello che da la formola K.A + n/A, facendovi A=1, cioè K+n, non è esatta, poichè questo non avrebbe luogo, se non nel caso che l'aria fosse un gaz omogeneo, cioè un composto gazoso, e non una mescolanza di due gaz, poichè solo ai gaz omogenei può applicarsi la nostra formola di relazione immediatamente. Quando si tratta d'un miscuglio gazoso, bisogna, per averne il poter refringente, applicare questa formola ai gaz componenti separatamente, e calcolare quindi il poter refringente della mescolanza per mezzo d'una regola d'alligazione fondata nella proporzione de' gaz mescolati in peso. Così supponendo, come ciò si può fare senza error sensibile, l'aria formata de' due soli gaz ossigeno, e azoto, che a, e b esprimano la loro

proporzione in peso , prendendo per unità il peso totale, e che le affinità di questi due gaz pel calorico siano rispettivamente $\Lambda' \in \Lambda''$, il potere refringente dell' aria sarà, secondo la nostra formola generale $a(KA+n\sqrt{\Lambda}')+b(KA'+n\sqrt{\Lambda''})$, ossia $K(aA'+bA'')+n(a\sqrt{\Lambda}'+b\sqrt{\Lambda'})$, che si riduce a $K+n(a\sqrt{\Lambda}'+b\sqrt{\Lambda'})$ a cagione di aA'+bA'''=1, essendo questa l'affinità dell'aria pel calorico, che si prende per unità di queste affinità. Per questa quantità adunque $K+n(a\sqrt{\Lambda}'+b\sqrt{\Lambda''})$ de di unostra espression generale del poter refringente, quando si vuol prendere per unità de' poteri refringenti quello dell'aria, e avremo così

 $P = \frac{KA + \eta / \Lambda}{K + n(\alpha / \Lambda^2 + l / \Lambda^2)} = \frac{\kappa}{K + n(\alpha / \Lambda^2 + l / \Lambda^2)} \frac{\Lambda}{\Lambda} + \frac{\pi}{K + n(\alpha / \Lambda^2 + l / \Lambda^2)} \sqrt{\Lambda}.$ Se si rappresenta ora questa formola con $P = p\Lambda + q \sqrt{\Lambda}$, si osserverà che quest' espressione dee divenir 1 per l'aria, non già applicandogliela immediatamente, cioè facendovi semplicemente $\Lambda = 1$, che è il valore dell'affinità dell'aria pel calorico, ma applicandola a' suoi componenti separatamente

cioè che si dee avere $a(pA'+q\sqrt{A'}) + b(pA''+q\sqrt{A''})=1$, ossia $p(aA'+bA'')+q(a\sqrt{A}+b\sqrt{A''})=1$,

che si riduce a $p+q(a\sqrt{A}+b\sqrt{A}')=1$, il che stabilisce una relazione tra p e q, per cui si può, come nel nostro primo calcolo, eliminare uno di questi coefficienti, ma diversa da quella p+q=1 che aveamo supposta. Questa relazione si verifica infatti, sostituendo a p e q i loro valori primitivi, poichè

 $\frac{K}{K+n(q)^{\prime}A^{\prime}+b^{\prime}A^{\prime\prime}} + \frac{n(q)^{\prime}A^{\prime}+b^{\prime}A^{\prime\prime}}{k+n(q)^{\prime}A^{\prime}+b^{\prime}A^{\prime\prime}} - \frac{K+n(q)^{\prime}A^{\prime}+b^{\prime}A^{\prime\prime}}{K+n(q)^{\prime}A^{\prime}+b^{\prime}A^{\prime\prime}} = I$ So si vuole eliminar q dalla formola per mezzo di questa relazione essa ci da $q = \frac{1}{A^{\prime}A^{\prime}+b^{\prime}A^{\prime\prime}}$, e la formola diviene

 $P = pA + \frac{1-p}{m/A^{1} + M/A^{1}} \sqrt{A}$

la quale non differisce da quella che avevamo stabilita nella citata Memoria, che pel denominatore $a\sqrt{\Lambda^*+b\sqrt{\Lambda^*}}$ che af-

fetta il coefficiente di $\sqrt{\Lambda}$, che in quella era semplicemente 1—p. Sostituiti che si saranno in questa formola ad a, b, Λ , Λ " il nor valori numerici, non si avrà più che a determinare il coefficiente p per mezzo d'un'osservazione del poter refringente d'un gaz paragonato colla sua affinità pel calorico, come avevamo praticato rigunardo a quella prima formola. E siccome la quantità $a\sqrt{\Lambda'+b}\sqrt{\Lambda''}$, per la non grande differenza tanto di Λ' che di Λ'' dall'unità, l'uno in meno, l'altro in più, differice ella stessa pochissimo da a+b, cioè dall'unità, come vedremo qui appresso nella sostituzione di valori numerici, ne segue che la nostra nuova formola dà nelle applicazioni risultari pochissimo diversi da quelli della precedente, onde se questa era sufficientemente d'accordo colle osservazioni, lo sarà anche la nuova, come infatti vedremo.

Si osserverà qui che la necessità di distinguere nel calcolo de'poteri refringenti i gaz omogenei composti dai semplici miscugli gazosi, qual è l'aria, distinzione che ha dato luogo alla correzione che abbiamo qui fatta alla nostra formola, non esisteva relativamente all'affinità pel calorico, la quale si calcola con una semplice regola d'alligazione tanto pei composti, come per le mescolanze, cosicchè relativamente a quest'affinità l'aria si è pottuta riguardare come un fluido omogeneo.

Del resto sarebbe anche possibile di servirci in questi calcoli d' una formola in cui si avesse, come nella Memoria citata p+t-p=1, ossia q=(1-p), purchè si facesse la convenzione di esprimere tutti i poteri refringenti de' gaz, a cui volesse applicarsi, prendendo per unità non il poter refringente reale dell'aria, ma quello che essa avrebbe, secondo la sua affinità pel calorico, se essa fosse un gaz omogeneo; an bisognerebbe allora fare una correzione a tutti i poteri refringenti osservati, secondo i principii che ho seguiti nella correzione della formola, il che sarebbe men commodo, che il servirsi della formola corretta ed applicabile immedia tamente a queste osservazioni.

7. Si tratterebbe adunque adesso di eseguire quest' applicazione, e di determinare il coefficiente p, come già io avea fatto nella citata Memoria relativamente alla formola meno esatta che io vi avea stabilita. A tal fine bisogna servirsi delle determinazioni delle affinità pel calorico fondate sulle osservazioni de' calori specifici de' corpi gazosi, e di quelle de' poteri refringenti, seguendo il nuovo metodo delle medie tra le determinazioni che possono dedursi dalle osservazioni relative a diversi gaz semplici o composti, come io mi son proposto di fare nella presente Memoria, dopo avervi applicate quelle nuove correzioni, che ho annunziate

da principio.

Le prime di queste correzioni riguardano le densità o pesi specifici de' gaz le quali influiscono tanto sulla determinazione dei calori specifici , quanto su quella de' poteri refringenti. Io avea generalmente addottati a questo riguardo nella mia Memoria i risultati delle sperienze dei Signori Biot e Arago. Recentemente i Signori Berzelius e Dulong hanno trovati relativamente al gaz idrogeno, al gaz ossigeno, al gaz azoto, e al gaz acido carbonico risultati alquanto diversi, che pajono meritare ancor maggior confidenza, cosicchè non si può dubitare che il gaz idrogeno non sia realmente di 1 più leggiero di quello che risultava dalle spe-

rienze di Biot e Arago. Le differenze relativamente agli altri tre gaz sono molto meno importanti; credo tuttavia dover preferire i risultati di Berzelius e Dulong, facendo soltanto una modificazione alle densità dei gaz ossigeno e azoto, per accordarle con quella dell'aria presa per unità. Nel riferire questi nuovi risultati, indicherò pure la composizione in peso, che se ne deduce, pei gaz composti, e di cui dovremo anche far uso nella determinazione delle affinità pel calorico, e de' poteri refringenti.

Cominciando dai gaz ossigeno e azoto, di cui la mescolanza forma l'aria atmosferica , le loro densità, prendendo per unità quella dell' aria, sarebbero secondo Berzelius e Dulong 1. 1026 pel gaz ossigeno, e o, 976 pel gaz azoto ; ma è facile vedere che queste densità non si accordano esattamente colla proporzione in volume di questi due gaz nell' aria atmosferica, secondo le sperienze eudiometriche, cioè di circa 0,21 d'ossigeno, e 0,70 di gaz azoto, cioè non danno, secondo questa proporzione, la densità dell'aria uguale all' unità, e non potrebbero soddisfar a questa condizione, se non alterando questa proporzione oltre i limiti degli errori di cui le sperieuze eudiometriche pajono suscettibili. Conviene adunque alterare più tosto le densità dei due gaz componenti, e trovo che assoggettandoci alla condizione d'un ugual variazione nelle due densità proporzionalmente l'una in più, l'altra in meno, e prendendo sui o, 21 d'ossigeno, per maggior esattezza, o, cocó circa di gaz acido carbonico, che le osservazioni hanno anche indicato nell'aria atmosferica, cosicchè la sua composizione sia in volume o, 2094 ossigeno, o, 79 azoto, e o, cocó acido carbonico, le densità del gaz ossigeno, e del gaz azoto divengono 1, 1084, e 0,9709 (1). Addotterò dunque qui queste densità, ma nel calcolo della composizione dell'aria, farò astrazione, per maggior semplicità, dell' acido carbonico, che non può influire sensibilmente sulle affinità pel calorico, e il poter refringente dell'aria, e de'suoi gaz componenti; cioè supporrò l' aria formata dalla mescolanza di gaz ossigeno e azoto sulla proporzione in cui sono nell'aria liberata dall'acido carbonico, il che dà sopra i di questo miscuglio o, 2095 ossigeno, e o, 7905 azoto in volume. In peso queste determinazioni danno o, 2323 ossigeno, e o, 7677 azoto per la composizione dell' aria.

⁽¹⁾ Ecco un' idea di questo calcolo. Chiamando a un fattore per cui si supponga che debba moltiplicarsi l'una , e dividersi l'altra delle densità osser-

Tomo XIX.

vate per soddisfare alla composizione supposta dell' aria in volume, e prendendo per la densità del gaz acido carbonico z , 524, che è quella tro-

Pel gaz idrogeno le sperienze di Berzelius e Dulong, confermate anche da quelle degli stessi Chimici sulla composizione dell'acqua hanno dato 0,0683, prendendo per unità la densità dell'aria, in vece di 0,073a1 che davano le sperienze di Biot e Arago, ed io adotterò questo risultato.

Secondo gli stessi chimici la densità del gaz acido carbonico è 1,524. Questa determinazione combinata colla nostra valutazione della densità del gaz ossigeno, e supponendo l'acido carbonico formato d'un volume uguale al suo di gaz ossigeno, e d'un mezzo volume di gaz o vapore di carbonio ci dà per la densità di quest'ultimo o, 8312, e per la composizione dell'acido carbonico in peso 0, 7273 d'ossigeno, e 0, 2727 di carbonio. Poste queste determinazioni si possono calcolare le composizioni di diversi gaz, di cui ci occorrerà di far uso, in peso, e le loro densità, dietro alla loro conosciuta composizione in volume: e sono le seguenti.

Densità del vapor acqueo o, 6230; composizione dell' acqua in peso o, 8896 ossigeno, o, 1104 idrogeno.

Densità del gaz ossido, o protossido d'azoto 1,5251; sua composizione in peso 0,6366 azoto, 0,3634 ossigeno.

vata da Berzelius e Dulong, si avrà secondo l' indicata proporzione in volume l'equazione

0, 2094.1, 1026.α+ 0,79.0,976 + 0, 0006.1,524= 1.

Eaguendo le operazioni numeriche, si arrà un'equazione del seconde grado de l'entiavamento ad «, che colla sua ri-cultivamento ad «, che colla sua ri-soluzione, ci darà, prendendo il mi-nore de dua valori di «, « = 1, cod3. Si arrà dunque per la densità corretta del gaz caigeno 1, 10.61, 7, cod3 = 1, 10.44, « per quella dell' nacto c.996 = 0, 9709, come si è detto.

nore, supponendala mello tessos sema pri due gaz, cish nel sonso indicato dall'errore medicino milla densità dell' raria; ma poichè si debbono altorare le densità cuercato, l'uguala probabilità d'un errore in più e di un errore in mono in ciactuna di cesso pare esigere, che si suppone, l'errore in senso in ciactuna d'un esperanti propositione stessa a decidere qualte sia in più e quale in meno, il che appunto si ottiene nella maniera in cui abhima stabilità quest' equusione, pelchè a potrobbe essere superiore, o inferirore all'unità.

Densità del gaz oleifico o, 9688; composizione in peso

o .8580 carbonio , o , 1420 idrogeno.

Densità del gaz ammoniaco o, 5886; composizione dell' ammoniaca in peso o, 8247 d'azoto, e o, 1753 d'idrogeno.

8. Per avere adesso le affinità pel calorico, quali risultano dalle osservazioni immediate dei calori specifici, per que' gaz che furono sottoposti alle sperienze de' Signori Bérard e De la Roche, si dovrebbe prendere il quadrato del calore specifico osservato a volume uguale, e dividerlo per la densità di ciascun gaz, secondo la teoria sovra esposta. Ma questi calori specifici osservati a volume uguale abbisognano ancora di due correzioni, di cui una è propria al gaz idrogeno, l'altra è comune a tutti i gaz di cui si tratta.

Ecco in primo luogo quella che riguarda il gaz idrogeno . I Signori Berzelius e Dulong attribuiscono la troppa densità che si era trovata al gaz idrogeno prima delle loro sperienze ad una mescolanza d'aria atmosferica fornita dall' acqua per cui si facea passare questo gaz nel raccoglierlo, inconveniente da cui essi si sono liberati operando sull'oglio; questa mescolanza dovea trovarsi anche nel gaz idrogeno adoperato da Bérard e De la Roche nelle loro sperienze, e siccome l'aria ha a volume uguale un calore specifico d'un nono circa più grande che il gaz idrogeno, ne è dovuto risultare un calore specifico troppo grande; l'errore ha dovuto essere molto minore che quello che ha avuto luogo sulla densità, perchè il calore specifico del gaz idrogeno differisce molto meno da quello dell' aria, che la sua densità da quella dell' aria; tuttavia non ho creduto doverlo trascurare. Per apprezzarlo vediamo quale abbia dovuto essere la proporzion d'aria in volume nel gaz idrogeno impiegato, supponendo che la sua densità fosse, come l'hanno trovata Biot

e Arago 16 di quella del gaz idrogeno puro. Chiamando a quest'

ultima, prendendo per unità quella dell'aria atmosferica, e æ la quantità di gaz idrogeno che si trovava nella mescolanza, prendendo per unità il volume di questa, si ha l'equa-

zione $ax + (1-x) = \frac{16}{15} \cdot a$ d'onde $x = \frac{\frac{16}{15}a - 1}{a - 1}$. Metten-

do in vece di $\frac{15}{15}$. a il suo valore trovato da Biot e Arago cioè c, 0.732, e in vece di a, il suo valore secondo Berzelius e Dulong, si trova $x = \frac{0.0163}{0.9512}$, e $1 - x = \frac{0.0044}{0.9512} = \frac{11}{a_{12}}$ a un dipresso; così il gaz impiegato dovea contenere $\frac{a_{11}}{a_{12}}$ di gaz idrogeno puro, e $\frac{1}{a_{12}}$ d' aria in volume. Ora il calore specifico di questo gaz misto è stato trovato da Bérard e De la Roche o, 9033, prendendo per unità quello dell'aria, a volume uguale; chiamando dinque x quello del gaz idrogeno puro esso sarà dato dall' equazione

 $\frac{a \pi x}{31a} \cdot x + \frac{x}{31a} = 0,9033$

d' onde x = 0, 9028 in vece di 0, 9033, per questa prima correzione. Essa è piccolissima come si vede, e non ne ho tenuto conto, se non perchè il valore assoluto dell'affinità dell'idrogeno pel calorico, che se ne deduce, essendo molto più grande che per gli altri gaz, a cagione della poca densità del medesimo, una piccola differenza può avere un' influenza più notabile ne' calcoli in cui si adopera. Per gli altri gaz essa può trascurarsi, come l' effetto di questa mescolanza d' aria atmosferica si trascura nella determinazione delle loro densità.

La correzione poi, comune a tutti i gaz, e che io credo dover loro applicare per dare alla determinazione de' loro calori specifici, e ai calcoli sopra di essa fondati tunta l' esattezza di cui sono suscettibili, sebbene i Signori Bérard e De la Roche l' abbiano trascurata per la piccolezza della sua

influenza, è quella che dipende dalla considerazione del vapor acqueo, che era mescolato coi gaz su cui sperimentarono, poiche questi erano tutti al loro massimo d'umidità, alla temperatura in cui essi hanno operato, invece che fin qui li abbiamo supposti intieramente secchi. Secondo le particolarità in cui essi entrano relativamente ad alcune delle loro sperienze, pare che la temperatura a cui hanno operato fosse di 7 od 8 gradi centesimali; ora a questa temperatura la tension del vapor acqueo è di circa 8 millimetri di mercurio secondo la tavola dedotta dalle sperienze di Dalton. Supponendo la pressione totale om, 760, la tensione del vapor acqueo formerebbe dunque $\frac{8}{760}$ ossia $\frac{1}{65}$ di questa pressione totale; per maggior semplicità, e poichè non si tratta che d'una piccola correzione, noi la supporremo solamente T della medesima. Così i gaz impiegati potevano, per una media, essere considerati come formati in volume di o, 99 di gaz secco, e o, or di vapor acqueo. Ora il calore specifico del vapor acquee, secondo il valor calcolato, che ne ho dato nelle mie Memorie precedenti, e che quantunque dedotto dai calori specifici non corretti, dell' idrogeno, e dell' ossigeno, è sufficientemente approssimato pel nostro scopo presente è 1, 1370, ossia circa 1, 14 prendendo per unità quello dell'aria a volume uguale, Chiamando dunque (A) il calore specifico osservato di uno qualunque dei gaz di cui si tratta, e A il calore specifico dello stesso gaz secco, si avrà l' equazione

0,99. A + 0,01. 1,14 = (A),ossia 0,99. A + 0,0114 = (A)

d'onde si ricava $A = \frac{(A) - 0.0114}{0.99}$, o a un dipresso A =

1,01. (A)—0, 0115. Questo sarebbe il valor corretto del calore specifico, prendendo per unità quello dell'aria umida a volume uguale: ma per la stessa ragione chiamando i quello dell' aria umida, quello dell' aria secca diviene 1, 01 — 0,0115, ossia 0,9985; per aver dunque il rapporto tra il calore specifico di ciascun gaz secco e quello dell' aria secca, cioè per avere l'espressione del primo prendendo per unità il calore specifico dell' aria secca, bisogna prendere

 $A = \frac{(A).1,01-0.0115}{0.9985}$, ossia molto prossimamente A = (A).1,0115

 - 0,0115. Applichiamo questa correzione ai calori specifici de' diversi gaz, e deduciamone l'affinità pel calorico, secondo le osservazioni immediate così corrette.

Abbiamo veduto che il calore specifico del gaz idrogeno, dopo la prima correzione che gli abbiamo fatta subire, si è trovato o, 90x8. Applicandovi la correzione pel vapor acqueo si ha o, 90x8. 1,9115—0,9115=0,9017. Questo adunque sarà il valor definitivo del calore specifico del gaz idrogeno, prendendo per unità quello dell'aria a volume uguale secondo l'osservazione immediata. Il quadrato di questo numero o, 813 e i dà il potere attrattivo della molecola dell'idrogeno pel calorico: e dividendo ora per la densità o, 6083 si ottiene II, 818 per l'affinità dell'idrogeno pel calorico secondo l'osservazione immediata, in vece di 11,146 che avevamo trovato senza le correzioni quì adoperate, e coll'antica valutazione della densità del gaz idrogeno.

Pel gaz ossigeno l'osservazione immediata del calore specifico ha dato a Bérard e De la Roche c, 9765. Applicandovi la correzione pel vapor acqueco, esso diviene c, 9762. Il potere attrattivo della molecola sarà dunque (0, 9762) = 0, 953c, o dividendo per la densità di quetesto gaz sopra stabilità 1, 1084, si troya c, 8508 per l'affinità dell'ossigeno pel calorico.

Per l'azoto, riguardo al quale non si ha alcuna sperrizca diretta sul calore specifico, si può riguardare come data da un'o sservazione immediata quella affinità pel calorico che risulta dalla composizione dell'aria in peso, e da quella del gaz ossigeno, cioè chiamando x quest'affinità dell'azoto, essa ci è data dall'equazione dalla quale si ricava x = 1,0425.

Il calore spefico del gaz acido carbonico essendo, secondo la Roche e Bérard 1, 2583, si ottiene, applicandovi la correzione pel vapor acqueo 1, 2613. Il quadrato di questo numero è 1,5000, e dividendo pel la densità 1,524, si ha per l'affinità dell'acido carbonico pel calorico, secondo l'osservazione, 1, 0439.

Pel gaz ossido di carbonio il calore specifico si è trovato 1, 0340; applicandovi la correzione pel vapor acqueo, esso diviene 1,0344; il quadrato è 1,0700, e dividendo per la sua densità sopra stabilita o, 9698 si ha 1, 1033 per

la sua affinità pel calorico.

Pel gaz ossido d'azoto l'osservazione del calore specifico ha dato a Bérard e De la Roche 1, 35c3; applicandovi la correzione pel vapor acqueo, si ottiene 1,3543; il quadrato di questo numero è 1,8341; e dividendo per la densità 1, 5251 si ha 1, 2026 per l'affinità di questo composto pel calorico, secondo l'osservazione del calore specifico.

Finalmente pel gaz oleifico di cui il calore specifico osservato è 1,5530, si ha per mezzo della nostra correzione 1,5594; il quadrato è 2, 4317, e dividendo per la densità o, 9688, si ottiene 2, 5100 per la sua affinità pel calorico.

9. Tali sono le affinità pel calorico che risultano dalle osservazioni immediate dei calori specifici di ciascun gaz semplice o composto; ma quelle de' gaz composti non sono così esattamente d'accordo con quelle de gaz semplici da cui sono formati, secondo i nostri principii; si potrà dunque combinando in diverse maniere tra loro i risultati dell'osservazione pe' gaz composti, ricavarne valori alquanto diversi, per mezzo delle nostre formole, per ciascuno de' componenti semplici, e prendendo delle medie tra questi valori, si avranno i risultati più probabili per ciascuno di essi, d'onde si dedurranno poi anche le affinità più probabili de' gaz composti pel calorico, alquanto diverse da quelle fondate sui

calori specifici immediatamente osservati; e questa è la maniera di procedere, che ci siamo proposti di seguire in questa Memoria.

Pei gaz ossigeno e azoto ci contenteremo dei risultati già sopra indicati dell' osservazione immediata relativamente al gaz ossigeno, e della sua combinazione colla composizione dell'aria, relativamente al gaz azoto. Si potrebbero trovare altri valori per l'uno e per l'altro combinando l'equazione fondata sulla composizione dell' aria con quella fondata sulla composizion del gaz ossido d'azoto, e sulla affinità pel calorico di questo gaz dedotta dall' osservazione del suo calore specifico; ma questa combinazione mi ha condotto a risultati troppo lontani da quelli sopra indicati, ed inammissibili, il che dipende da ciò che le affinità dell' uno e dell'altro di questi gaz ossigeno e azoto essendo poco diverse dall' unità, un errore anche piccolo sulla affinità d' un gaz che ne è composto produce una variazione assai considerevole nelle affinità de' suoi componenti. Adotteremo dunque i suddetti risultati o, 8598, e 1, 0425 come i valori più probabili delle affinità pel calorico dell' ossigeno e dell' azoto rispettivamente, secondo le osservazioni de' calori specifici.

Il gaz oleifico può somministrarci un valore dell'affinità dell'idrogeno pel calorico, diverso da quello che abbiamo dedotto dall'osservazione immediata del calore specifico di questo gaz; ma a tal fine bisogna prima determinare l'affinità del carbonio pel calorico, e questa si può ricavare separatamente da quella dell'acido carbonico, e da quella del gaz ossido di carbonio, combinate l'una e l'altra con quel-

la dell' ossigeno.

Facendo uso in primo luogo dell'acido carbonico, si avrà, dietro a quello che precede, per determinare l'affinità x del carbonio pel calorico, l'equazione o, 7273.o, 8598 + o, 2727.x = 1,0430, d'onde x = 1,5350.

Servendoci poi del gaz ossido di carbonio, abbiamo, per la stessa determinazione, l'equazione 0, 5715.0, 8598 +

o, 4285.x=1, 1033, d'onde x=1, 4280, valore poco diverso dal primo.

Prendendo una media tra questi due numeri, si avrà 1, 4815 pel valore dell'affinità del carbonio pel calorico, da mettersi nell'equazione somministrata dal gaz olcifico, per la determinazione indiretta dell'affinità dell'idrogeno pel calorico. Quest' equazione sarà quindi, chiamando x quest' affinità

0,858. 1,4815+0,142. x=2,5100,

d'onde si ricava x=8, 7246, valore notabilmente diverso da quello 11, 818 che ci cra risultato dall'osservazione imediata del calore specifico del gaz idrogeno, ci ni cui consisteva principalmente il divario che si cra trovato nella Memoria precedente sui poteri refringenti de' gaz tra il sistema fondato sui calori specifici, e quello fondato sui poteri refringenti. Prendendo una media tra questi due valori si ha 10, 2713 pel valor più probabile dell' affinità dell' idrogeno pel calorico, secondo le osservazioni de' calori specifici (1).

Conoscendo così l'affinità dell'azoto, e dell'idrogeno pel calorico, secondo le osservazioni de' calori specifici, possiamo dedurne col calcolo quella dell'ammoniaca, su cui non abbiamo alcuna osservazione del calore specifico, ma di cui avremo bisogno per la comparazione delle affinità pel calo-

Tomo XIX.

pel calorico diverso da que' due che abbismo trovati precedentemento. Chiamandalo x, avremo per quest' equizione o, 285. z-bo, 140. 11, 510 = 5, 50 en, 4º conde x = 0, 56 y; is ma oin rate remo uso di questo risultato, perchè si acosta troppe dagli altri due gi sa costa troppe dagli altri due gi sovati, e ci atterremo alla media indicata trà questi due per l'afinità del gus di carbonio pel calorico, secondo le conservazioni dei calori specifici.

⁽⁴⁾ Farò qui ouservare che nella tetrasa maniera che la sottituzione dell'a finità del carbonio pel calorico nel gaz oleifico ci ha dato per mezzo del catores specifico di questo un valore dell'affinità dell'Idrogeno pel calorico di, verno da quello, che ci aves fornito l' osservazione immediata del calore especifico di questo gaz, la sottituzione di quest'ultimo valore nell'equazione relativa all gaz oleifico può darci un munoro valore dell'affinità del carbonio

rico somministrate dai calori specifici, coi poteri refringenti. Quest' affinità dell' ammoniaca pel calorico sarà, secondo quello che precede o, 8247.1, c425+0, 1753.10, 2713, che equivale a 2, 6664.

10. Per determinare ora numericamente la nostra formola di relazione tra le affinità pel calorico, e i poteri refringenti de' corpi gazosi dobbiamo in primo luogo trovare il valore della quantità α/Δ + b/Δ", che forma il denominatore del coefficiente di √A, nella relazione generale sopra stabilita, e in cui Δ' e Δ" sono le affinità de' gaz ossigeno, e azoto pel calorico, e a, b le loro proporzioni nella composizione dell' aria atmosferica. Abbiamo perciò

$$a = 0, 2323, b = 0, 7677$$
 $\sqrt{A'} = \sqrt{0, 8598} = 0, 92725$
 $\sqrt{A''} = \sqrt{1, 0425} = 1, 02103.$

Quindi si trova $a\sqrt{\Lambda'}+b\sqrt{\Lambda''}=0$, 9992, valore pochissimo diverso dall'unità, come abbiamo annunziato. La nostra formola di relazione diviene dunque

$$P = pA + \frac{1-p}{0.9992} \sqrt{A} = pA + 1,0008 (1-p) \sqrt{A}$$

Si tratta ora di determinar p, col paragone di un'affinità conosciuta A di un corpo qualunque, col suo poter refringente conosciuto P allo stato gazoso, e per questo oggetto si ha liberando p dalla nostra formola

$$p = \frac{P - r,0008 \sqrt{A}}{A - r,0008 \sqrt{A}}$$

in vece di $p = \frac{P - VA}{A - VA}$, che si aveva meno esattamente secondo la formola di cui ci eravamo serviti nelle Memorie precedenti.

Abbiamo due sole sostanze, di cui ci possiamo servire con vantaggio per questa determinazione, cioè l'idrogeno, e l'ammoniaca: gli altri corpi di cui possiamo fin qui conoscere l'affinità pel calorico, e il poter refringente allo stato gazoso, hanno il grado di queste due qualità troppo poco diverso dall'unità, perchè il valore di p che se ne ricaverebbe possa avere qualche esattezza. Nella mia Memoria precedente sulla relazione di cui si tratta i om era sevito del
gaz idrogeno solo per questa determinazione, ed avea soltanto applicata la formola risultante all'ammoniaca per verificarne l'esattezza. Ma qui faremo questa determinazione di pseparatamente per mezzo dell'uno, e dell'altro di questi corpi, e prenderemo quindi la media tra i due valori, per avere una formola di relazione probabilmente più prossima al
vero.

Il poter refringente del gaz idrogeno, corretto dalla densità, e prendendo per unità quella dell'aria atmosferica è stato indicato dai Signori Biot e Arago 6, 6144, supponendo la sua densità 0, 0732. Ma questo risultato dee modificarsi pel cangiamento che abbiamo addottato relativamente a questa densità, e credo dovervi anche fare una correzione analoga a quella che ho fatto al calore specifico di questo gaz, cioè per la mescolanza dell'aria comune, che il gaz impiegato dovea contenere dietro alla densità che Biot e Arago gli hanno trovato, che è, come abbiamo veduto di valume. Per questo osserverò che il poter refringente del gaz idrogeno di Biot e Arago, preso colla sua densità naturale dovea essere 6, 6144.0, 0732=0, 4842. Si avrà dunque per determinare il vero poter refringente assoluto x del gaz idrogeno puro, preso colla sua densità naturale, l'equazione

aii x + 1 a = 0, 4842, prendendo sempre per unità il poter refringente dell'aria; quindi si deduce x = 0,4793, e dividendo ora per la vera densità 0, c688, si ottiene 6, 965 pel poter refringente del gaz idrogeno corretto della densità.

Quanto all' ammoniaca il suo poter refringente corretto dalla densità è stato indicato 2, 1685 secondo le loro osservazioni; supponendo la sua densità c, 5967. Per la nuova determinazione calcolata della densità dell' ammoniaca in gaz c, 5866

ni 2, 1685. $\frac{0,5967}{0.5886} = 2,1983$.

Ciò posto il gaz idrogeno ci dà per la determinazione di p servendoci del valor medio dell'affinità dell'idrogeno pel calorico sopra trovato per mezzo de' calori specifici,

 $p = \frac{\frac{6,965 - 1,00084}{10,2713 - 1,0008} \sqrt{10,2713}}{\frac{10,2713}{10,2713 - 1,0008} \sqrt{10,2713}} = \frac{\frac{6,965 - 1,0008.3,2049}{10,2713 - 1,0008.3,2049}}{\frac{10,2713 - 1,0008.3,2049}{10,2713 - 1,0008.3,2049}} = 0,53194.$

Quindi si ha pel coefficiente di /A, 1,0008 (1-p)=1,0008 X o, 46806 = o, 46843; e la formola di relazione tra l'affinità pel calorico, e il potere refringente diviene così

 $P = 0, 53194 \cdot A + 0, 46843 \cdot \sqrt{A}$ Se si vuole provare il grado di esattezza di questa formola

applicandola all'ammonica, basta farvi A=2, 6604, $\sqrt{A} = \sqrt{2,6604} = 1,6311$, e si ottiene così

P = 0,53194.2,6604 + 0,46843.1,6311 = 2,1793.Il poter refringente osservato dell'ammoniaca essendo 2, 1983 si ha per la differenza tra il poter refringente osservato, e quello così calcolato 2, 1983 - 2, 1793 = 0, 019, cioè minore di due centesimi dell' unità, ossia d' un centesimo della quantità di cui si tratta, invece che nella mia Memoria precedente il calcolo analogo, servendoci per la determinazione della formola, dell'affinità sola dell'idrogeno pel calorico, data immediatamente dall'osservazione del suo calore specifico in vece della media che abbiamo qui addottata, presentava una differenza di più di quattro centesimi dell' unità, ossia di più di due centesimi sul poter refringente di cui si tratta. La differenza tra i due risultati trovata qui col nostro nuovo calcolo è altronde in senso opposto a quella che ci avea data quel primo calcolo, e sarebbe quasi nulla senza la correzione che abbiamo applicata al poter refringente dell'ammoniaca indicato da Biot e Arago pel cangiamento di densità.

· Per calcolare adesso per mezzo dell' ammoniaca stessa il coefficiente p della formola di relazione, abbiamo secondo quello che precede $p = \frac{2.1933 - 1.6008.1,6311}{0.606.1,6311} = 0.5505$: d'onde 1,0008 (1-p) = 1,0008.0,4995 = 0,4499,000; coicchè la formola di relazione diverrebbe

P=0,5505.A+0,4499 VA, poco diversa da quella che ci

ha somministrata il gaz idrogeno.

Per avere finalmente una formola media tra queste due prenderemo una media tra i due valori di p che loro appartengono o, 53194, e o, 5505, e avremo così con quattro decimali p=0, 5412; e il coefficiente di $\sqrt{\lambda}$ diverrà 1, coc8 (1 - o, 5412) = 1, oco8.o., 4588 = o, 459a, che è auche molto prossimamente il valor medio tra i valori o, 46843. e o, 4499, di questo coefficiente nelle due formole. La formola definitiva di relazione tra l'affinità, e il poter refringente d'un corpo gazoso diviene così

$p = 0,5412.A + 0,4592.\sqrt{A}$.

II. Per mezzo di questa formola si potrebbe ora calcolare il poter refringente dei diversi gaz semplici o composti, di cui si conosce l' affinità pel calorico secondo le medie qui sopra dedotte dai calori specifici, e si troverebbero risultati poco diversi da quelli dell' osservazione; ma per dare un'ugual importanza alle osservazioni dei calori specifici, e a quelle dei poteri refringenti nello stabilimento del sistema definitivo ed unico, che ci siamo proposti di fissare pei calori specifici, le affinità pel calorico, e i poteri refringenti de' corpi gazosi, conviene ora, rovesciando questa formola in maniera che si abbia A in funzione di P, calcolare le affinità dei diversi corpi pel calorico dietro ai poteri refringenti medii che si potranno ricavare dalle osservazioni di questi poteri refringenti, il che darebbe un nuovo sistema fondato su questi, e così due sistemi diversi, come nella Memoria precedente, sebbene stabiliti con un altro metodo; e quindi prendere per ciascun gaz semplice la media tra i risultati appartenenti a questi due sistemi, e calcolare su questa media l'affinità pel calorico, e se si vuole, il calore

specifico , e il poter refringente dei diversi gaz composti. I risultati che così si otterranno, e che formeranno il sistema medio cercato, non saranno esattamente conformi ne alle osservazioni dei calori specifici, ne a quelli dei poteri refringenti, ma differiranno assai poco e dalle une, e dalle altre, e saranno i più probabili che si possano ammettere nello stato attuale delle nostre cognizioni.

La nostra formola generale di relazione P = pA + q/A, considerata come un' equazione del secondo grado, relativamente a \sqrt{A} , ci dà, colla sua risoluzione,

$$\sqrt{A} = \sqrt{\frac{P}{p} + \frac{1}{4} \cdot \frac{q^a}{p^a} - \frac{1}{a} \cdot \frac{q}{p}}$$

Sostituendo i valori trovati di $p \in q$, cioè p=0,5412, q=0,4592, si ottiene per la formola rovesciata

 $\sqrt{\Lambda} = \sqrt{1,8477.P+0,1800} - 0,4243.$

Questa formola ci dà il valore di $\sqrt{\Lambda}$ per una sostanza di cui si conosca il poter refringente P allo stato gazoso, e prendendo il quadrato si avrà Λ , ossia l'affinità della sostanza pel calorico, come nella formola analoga stabilita nella mia Memoria precedente.

Applicando primieramente questa formola al poter refringente dell'idrogeno trovato per osservazione immediata, e corretto come sopra, cioè 6, 965, si trova yA = 3, 1860 e A = 10, 1633. Questo è il primo valore dell'affinità dell'idrogeno pel calorico data dai poteri refringenti per mezzo della nostra formola rovesciata, e si vede che esso è poco diverso dal valor medio che ue abbiamo dedotto dai calori specifici, come ciò non poteva essere altrimenti secondo quello che precede.

Ora per avere un'altra determinazione indiretta dell'affinità dell'idrogeno pei poteri refringenti, possiamo servirci del poter refringente dell'azoto combinato con quello dell'ammoniaca. Bisognerà per questo determinare in primo, luogo il poter refringente più probabile dell'azoto secondo le osservazioni dirette o indirette, e dedurne per mezzo. della nostra formola di relazione rovesciata l'affinità pel calorico secondo queste osservazioni. Per altra parte partendo dal poter refringente dell'ammoniaca, se ne dedurrà la sua affinità pel calorico; e mettendo nell'equazione fornita dalla sua composizione l'affinità suddetta dell'azoto pel calorico, se ne ricaverà l'affinità dell'idrogene pel calorico, che soddisfà a quest'affinità dell'ammoniaca, e quindi al suo poter refringente, secondo la nostra formola di relazione.

Cerchiamo dunque in primo luogo qual è il poter refringente dell'azoto secondo le osservazioni di Biot e Arago. L'osservazione diretta ha loro dato 1, c341 supponendo la densità 0, 969; secondo la nostra determinazione della densità dell'azoto 0, 9709 questo poter refringente diviene dunque 1, 0341. - 9060 = 1, c321. Ma il poter refringente dell'

ossigeno, osservato dagli stessi Fisici, combinato colla composizione dell'aria in peso, ci somministra indirettamente un'altra determinazione di questo poter refringente dell'azoto. Il poter refringente dell'ossigeno è stato trovato da Biot e Arago o, 8616 supponendo la densità del gaz ossigeno 1, 1036; esso diviene adunque, secondo la nostra determinazione di

questa densità, o ,8616 $\cdot \frac{1.1636}{r_1.084}$ e o ,8579 . Dunque , dietro alla composizione dell'aria in peso , si ha , per determinare il potere refringente x dell'azoto , l'equazione

c. 2323. c. 8579 + c. 7677. x=1, d'onde x=1, c430. La media tra questi due valori del poter refringente dell'azoto 1, 6321, e 1, c430 è 1, 6375, e noi possiamo addottarla pel nostro calcolo. La formola rovesciata ci dà così per l'affinità dell'azoto pel calorico, dedotta dal poter refringente

 $\sqrt{\Lambda} = \sqrt{1,84771,6375+0,1800-0,4243}$, d'onde $\sqrt{\Lambda} = 1,0338$, et $\Lambda = 1,0489$, risultato non molto diverso da quello che ci hanno dato i calori specifici. Per altra parte, secondo il poter refringente dell'ammonia-

ca sopra indicato 2, 1983 dato dall'osservazione di Biot e Arago, abbiamo per l'affinità di questo composto pel calorico,

dedotta dal suo poter refringente

 $\sqrt{A} = \sqrt{1}$, 3477, 2, 1983 + 0, 1800 - 0, 4243 = 1, 6353, d' onde A = 2, 6742. Giò posto abbiamo per la determinazione dell'affinità x dell'idrogeno pel calorico, dedotta indirettamente dai poteri refringenti dell'azoto, e dell'ammoniaca, dietro alla composizione di questa, l'equazione

0,8247.1,0482+0,1753.x=2,6742,

d'onde x = 10, 3234, risultato pochissimo diverso da quello che ci fu dato immediatamente dal poter refringente osservato dell' idrogeno 10, 1633; e la media tra questi numeri cioè 10, 2433 può riguardarsi come il risultato più probabile per l'affinità dell'idrogeno pel calorico, secondo le osservazioni dei poteri refringenti. Questo risultato è, come si vede, quasi identico, col valor medio della stessa affinità, che abbiamo sopra determinato per mezzo delle osservazioni de' calori specifici 10, 2713. il che è assai favorevole alla nostra teoria in generale, e alla precisione della formola di relazione che ne abbiamo dedotta; e prendendo ora una media tra questi due risultati, cioè 10, 2573, si potrà questa risguardare come l'affinità la più probabile del gaz idrogeno pel calorico, sia secondo le osservazioni de' calori specifici, sia secondo quelle de' poteri refringenti, e addottarsi quest' affinità definitivamente in tutti i calcoli di questo genere.

º 12. Un simile procedimento ci darà i valori medii più probabili delle affinità degli altri gaz semplici pel calo-

rico.

Abbiamo già trovato per l'azoto un valore di quest'affinita dedotto da una media tra due valori del suo poter refiringente, l'uno determinato direttamente, l'altro indirettamente per mezzo della composizione dell'aria. L'ammoniaca, di cui ci siamo serviti per trovare un valore dell'affinità dell'idrogeno fondato sul poter refringente dell'ammoniaca stessa e dell'azoto, può anche servirci a trovare

un' altra determinazione indiretta dell' affinità dell' azoto pel calorico, sostituendo nell' equazione che ci fornisce l' affinità dell' ammonisca dedotta dal suo poter refringente, quella del gaz idrogeno dedotta dall' osservazione immediata del suo poter refringente. Chiamando x quest' affinità dell' azoto, abbiamo per questo l' equazione

0.8247.x + 0.1753.10.1633 = 2.6742.

d'onde si ricava x = 1, c623; ma siccome questo valore si allontana notabilmente da quelli che si otterrebbero separatamente per mezzo della nostra formola rovesciata, dalle due determinazioni sopra indicate del potere refringente dell'azoto, noi non ne faremo uso, e ci atterremo, pel valore più probabile di quest'affinità risultante dalle osservazioni dei poteri refringenti, a quello sopra indicato 1, c432, dedotto da una media tra quei due valori del potere refringente dell'1 zoto. E prendendo ora la media tra questo numero, e quello che ci è dato dal calore specifico, cioè 1, c425, avremo 1, c453 pel valor più probabile dell'affinità dell'azoto pel calorico, secondo le osservazioni riunite de' calori spe cifici, e de' poteri refringenti.

Quanto all'ossigeno abbiamo già veduto che il suo poter refringente secondo l'osservazione immediata è 0,8579. Possiamo ora cercarne una determinazione indiretta per mezzo della composizion dell'aria, e del poter refringente dell'azoto direttamente osservato cioè 1,0321. Si ha per questo l'equazione 0,2323. x + 0,7677. 1.0321 = 1.

d'onde x=0,8939. La media tra questa determinazione e quella diretta è 0,8759. Applicandovi la nostra formola rovesciata, si ha per trovare l'affinità dell'ossigeno pel calorico, secondo il suo poter refringente

 $\sqrt{A} = \sqrt{1.5477.0.8759} - 0.1800 - 0.4443 = 0.9167$. ed A = 0.8403. Si è veduto che , secondo l'osservazione del calore specifico, si ha 0.8598. La media 0.85005, o semplicemente 0.8500 può dunque considerarsi come l'affinità più probabile dell'ossigeno pel calorico.

Tomo XIX.

Passiamo al carbonio. Il poter refringente del gaz acido carbonico combinato con quello dell'ossigeno, ci darà una determinazione dell'affinità di questa sostanza pel calorico. Il poter refringente del gaz acido carbonico, secondo Biot e Arago è 1,0048, supponendo la densità di questo gaz 1,519: addottando per questa densità il nuovo risultato di Berzelius e Dulong 1,524, questo poter refringente diviene

1, co48. $\frac{1,519}{1,584} = 1$, co15, e abbiamo quindi per trovare l'affinità dell'acido carbonico pel calorico l'equazione

 $\sqrt{A} = \sqrt{1,8477.1}$, co15 \div c, 18cc \div c, 4243 \rightleftharpoons 1, coc7, do do A \rightleftharpoons 1, co14. Ciò posto secondo la composizione da noi addottata dell'acido carbonico, e l'affinità dell'ossigeno pel calorico, risultato medio per mezzo de poteri refringenti, abbiamo per la determinazione di quella x del carbonio, l'equazione

0,7273.0,8403+0,2727.x=1,0014,

d'onde x = 1, 4312; questa è dunque l'affinità del carbonio pel calorico secondo le osservazioni dei poteri refringenti. La media tra questo risultato, e quello che ci hanno dato le osservazioni dei calori specifici cioè 1, 4815, sarebbe 1, 4563; ma siccome dei due valori di quest'affinità che ci hanno date le osservazioni dei calori specifici, cioè 1, 5356; il primo si scosta notabilmente di più che il secondo, da quello che ci è dato dal potere refringente, cioè 1, 4315, credo più conveniente di prendere la media soltanto di questi due ultimi valori, cioè 1, 4365, e di addottarla come il risultato più probabile per l'affinità del carbonio pel calorico.

13. Il metodo che io ho qui seguito per la determinazione della formola di relazione tra le affinità e i poteri refringenti, per mezzo della comparazione di queste qualità nelle due sostanze più refringenti, e dotate della più grande affinità pel calorico, per cui si abbiano osservazioni, e

quindi per la determinazione particolare delle affinità delle diverse sostanze pel calorico, per mezzo delle medie tra i valori dati dalle osservazioni dei calori specifici, e quelli dati dalle osservazioni de' poteri refringenti secondo la formola stessa di relazione rovesciata, ci dispensa dal rifar qui, colle correzioni che abbiamo addottate per le densità dei gaz, e per le osservazioni de' calori specifici e de'poteri refringenti, il calcolo che io avea fatto nella mia precedente Memoria, e per cui si veniva a determinare ad un tratto per mezzo dei soli poteri refringenti dell' idrogeno, dell' azoto, e dell' ammoniaca i coefficienti della formola di relazione, e l'affinità dell'idrogeno, e dell'azoto pel calorico; questo calcolo attribuendo un' importanza esclusiva alle osservazioni de' poteri refringenti, anzi facendo dipendere la formola, e quindi tutte le affinità particolari de' corpi pel calorico, che si volessero determinare per mezzo degli altri poteri refringenti, da tre sole osservazioni, supposte tutte tre esatte, non può condurci a risultati comparabili pel grado di probabilità della lor precisione, con quelli del nostro sistema medio, allo stabilimento de' quali concorrono, per quanto è possibile, tutte le osservazioni che vi si riferiscono. Del resto il calcolo che ho fatto partendo dal poter refringente dell' ammoniaca, e da quello dell' azoto per trarne colla nostra formola di relazione rovesciata l'affinità dell'idrogeno pel calorico, la quale si è trovata pochissimo diversa da quella dedotta immediatamente dal poter refringente dell' idrogeno, mostra sufficientemente l' accordo approssimato della nostra formola, e delle affinità dell'idrogeno, e dell'azoto che ne abbiamo dedotte con quelle tre osservazioni, quantunque il loro sistema non sia precisamente quello, che risulterebbe dalla lor combinazione.

14. Quanto ai valori che abbiamo addottati delle affinità dell'ossigeno, e dell'azoto pel calorico, ci resta ancora a sottoporli alla prova d'una doppia condizione, alla quale se essi non si trovassero soddisfare con sufficiente precisione. 124

bisognerebbe applicar loro una correzione per ridurveli. Poiche si son prese per unità delle affinità pel calorico, e dei poteri refringenti rispettivamente, l'affinità pel calorico, e il poter refringente dell' aria atmosferica, che è una mescolanza di questi due gaz , bisognerà necessariamente che l' affinità pel calorico, e il poter refringente di questa mescolanza, nelle proporzioni che vi abbiamo supposte, determinate per mezzo d'una regola d'alligazione, partendo dalle affinità dei componenti pel calorico, e dai poteri refrigenti, che se ne deducono per la nostra formola di relazione, siano l'una e l'altro uguali all'unità; senza il che si cadrebbe in una specie di contradizione, prendendo per unità delle affinità pel calorico, e dei poteri refringenti quello che realmente secondo le loro determinazioni medesime non è l'affinità pel calorico, e il poter refringente dell'aria, come si era supposto. Se la nostra formola di relazione tra le affinità pel calorico, e i poteri refringenti, e le nostre determinazioni dell'affinità dell'ossigeno, e dell'azoto pel calorico fossero matematicamente esatte, questa condizione dovrebbe verificarsi da se stessa; ma siccome e l'una e le altre non sono state addottate che come i risultati più probabili delle osservazioni esistenti, le quali sono soggette ad errore tra certi limiti, questa condizione potrebbe non essere da loro soddisfatta che approssimativamente, e per evitare quella contradizione, sarebbe in tal caso convenevole di far loro la piccola alterazione necessaria per soddisfarvi esattamente, o per dir meglio con quell' esattezza che si è avuta in mira nella loro determinazione. Questo è analogo al cangiamento che abbiamo creduto dover fare alle densità del gaz ossigeno e azoto, quali risultavano dalle sperienze di Berzelius e Dulong per conciliarle colla densità dell'aria presa per unità ; se non che relativamente a quelle densità la condizione essendo unica, il cangiamento da farsi alla densità dell' uno e dell' altro de' componenti poteva variarsi in un' infinità di modi, e non diveniva determinato, che per mez-

zo di qualche altra condizione, come quella di essere proporzionale pei due gaz componenti; qui al contrario la condizione a cui si dee soddisfare essendo doppia, cioè una relativa all'affinità pel calorico, l'altra al poter refringente, se si suppone data la formola di relazione tra queste due qualità, i cangiamenti da farsi alle affinità dei due componenti, e di cui quelli che ne risultano pei poteri refringenti sono una conseguenza necessaria, rimangono per loro stessi determinati. E questo è così vero che, supponendo sempre data la formola di relazione, si potrebbero determinare le affinità dell'ossigeno, e dell'azoto pel calorico secondo i nostri principii, partendo dalla composizione dell' aria, e dalle due condizioni suddette, senza alcuna osservazione nè di calore specifico, nè di poter refringente. Infatti se chiamiamo A, B per esempio queste due affinità, supposte ancora ignote, a, b, le proporzioni de' due componenti dell' aria in peso prendendo per unità il peso totale, e indichiamo con p, q i coefficienti dati della formola di relazione, è chiaro che avremo le due equazioni

aA + bB = 1

$a(pA + q\sqrt{A}) + b(pB + q\sqrt{B}) = 1$

alle quali i valori di A e B dovranno soddisfare, e per mezo delle quali essi si potrebbero determinare. Se poi si consocsessero già prossimamente, come per mezzo delle osservazioni dei calori specifici, e dei poteri refringenti, le due afànità pel calorico, cosicchè A e B fossero i loro valori da correggersi per soddisfare alle due condizioni, chiamando α e β ciò che bisoguerebbe perciò aggiungere all' una e all'altra rispettivamente, la prima equazione diverrebbe $a(A+x) + b(B+\beta) = 1$, ossia $xa + \beta b = 1 - (aA + bB)$, e osservando che il secondo membro di quest' equazione non è altro, che la differenza tra l'unità e l'affinità dell'aria pel calorico calcolata sulle affinità supposte A, B, cioè l'errore che risulta da questa supposizione sull'affinità dell'aria, si avrà semplecemente, chiamando C quest' errore, per la

prima equazione $\alpha a + \beta b = C$. Quanto alla seconda equazione essa diviene in questo caso

 $a\left[p(\Lambda+\alpha)\alpha+q\sqrt{\Lambda}+\alpha\right]+b\left[p(B+\beta)+q\sqrt{B}+\beta\right]=\mathfrak{r};$ ma $\alpha\in\beta$ essendo per ipotesi quantità molto piccole relativamente ad $\Lambda\in\mathbb{B}$, si potrebbe, sviluppando i radicali, scrivere solamente

 $a\left[p\left(\Lambda+\alpha\right)+q\cdot\frac{\alpha^{3}+\gamma}{\nu/\Lambda}\right]+b\left[p\left(B+\beta\right)+q\cdot\frac{\alpha^{3}+\gamma}{\nu/\beta}\right]=1\;.$ Sostituendo in quest'equazione il valor di β dato dalla prima , cioè $\beta=\frac{C-\pi\alpha}{\nu}$, ed osservando che , nell'equazione che ne risulta , le quantità $p\Lambda+\frac{q\cdot\Lambda}{\nu/\Lambda}$, ossia $p\Lambda+q\sqrt{\Lambda}$, $e\,pB+\frac{q\cdot\beta}{\nu/\Lambda}$

risanta, je quantita $pA + \frac{1}{\sqrt{A}}$, ossa $pA + q\sqrt{A}$, $CPA + \sqrt{B}$ sono i poteri refringenti dei due componenti calcolati per mezzo dei valori supposti A, B, chiamando rispettivamente P, Q questi poteri refringenti, si troverà

 $\frac{1}{a}\begin{bmatrix} \frac{1}{VA} - \frac{1}{VB} \end{bmatrix} q \times a + \left(p + \frac{q}{a_V B}\right) C + Pa + Qb = 1$, d'onde osservando ancora che $i - Pa - Qb \in l$ 'errore che risulta dai supposti valori sul poter refringente dell'aria , e chiamando D quest'errore, si ricava, pel valore di x

$$\alpha = \frac{D - \left(p + \frac{q}{2\sqrt{B}}\right)C}{\frac{1}{2}\left(\frac{1}{\sqrt{A}} - \frac{1}{\sqrt{B}}\right). qa}$$

e questo valore sostituito nell'espressione di β ci darà pure il valore numerico di β . Se i due valori supposti si trovassero già soddisfare alla condizione relativa all'affinità dell'aria pel calorico, cosicchè si avesse C = 0, e non si tratasse più che di soddisfare a quella relativa al poter refringente, senza violare la prima, le espressioni di $z \in \beta$ si ridurrebbero a

$$\alpha = \frac{D}{\frac{r}{a} \left(\frac{r}{\sqrt{A}} - \frac{r}{\sqrt{B}} \right) qa}, \quad \beta = -\frac{\alpha a}{b}$$

Si potrebbe anche, quando si trovasse la supposta disparita tra i valori A e B, e le due condizioni a cui debbono soddisfare, cercar di soddisfare ad una di queste condizioni col determinare altrimenti la formola di relazione tra le affinità pel calorico, e i poteri refringenti, nel qual caso si potrebbe poi aggiungere per seconda condizione che le correzioni fossero proporzionali per le due quantità, A e B, e l'alterazione da farsi per questo alla formola non potrebbe che essere molto piccola nella supposta prossimità dei valori A e B al vero.

Ma nel nostro caso non abbiamo bisogno, nè di questa determinazione indiretta delle affinità dell'ossigeno e del-l'azoto col calorico, che altronde secondo la nostra teoria dovrebbe esser conforme a quella fornita dalle osservazioni dei calori specifici, e de' poteri refringenti, nè di alcuno degli indicati espedienti per ridurre quelle affinità che abbiamo trovate per mezzo di queste osservazioni, alle due condizioni di cui si tratta; poiche sottoposte alla prova delle medsime, esse si trovano sodilsar loro con sufficiente essattezza,

Infatti si ha in primo luogo , quanto all' affinità pel calorico o, 85cc. o, 2323+1, 0453. o, 7677=0, 19745+0, 80248. e o, 99993 , cosicche l'errore che ne risulterebbe sarebbe soltanto 1 — c, 99993 = c, ccoo7, cioè non giunge ad un' mità intiera sulla quarta decimale, a cui ci siamo limitati in tutti i calcoli precedenti. Tuttavia per maggior precisione osserverò che questa piccola differenza sparirebbe essa mecsima intieramente, preudendo per l'affinità dell'azoto 1,0454, in vece di 1, 0453, alterazione che si può considerar come nulla relativamente al grado d'esattezza dei nostri calcoli; e partendo poi da questi valori o, 850c. e 1, 0454, delle affinità pel calorico, si trova secondo la nostra formola di relazione tra le affinità pel calorico, e i poteri refringenti o, 88335 pel poter refringente del gaz ossigeno, 1, 03525. pel gaz azoto, e

0,88335.0,2323+1,03525.0,7677=0,99996,

cosicche l'errore riguardo alla seconda condizione sarebbe solamente 1 — 0, 99996 = 0, 00004; quest'errore non essendo nemmeno uguale alla metà d'un' unità sulla quarta decimale, si dee riguardar come nullo relativamente alla precisione che abbiamo data ai nostri calcoli, e così i due valori o, 8500, e 1, 0454 come perfettamente conformi all'una e all'altra delle due condizioni. Quest'accordo, sebbene possa considerarsi come in parte accidentale la precisione quasi matematica che vi abbiamo trovata, è però molto favorevole all'esattezza delle formole fondate nella nostra teoria, e delle determinazioni che ne abbiamo dedotte per mezzo de'ealori specifici, e de' poteri refringenti osservati.

15. Ricapitolando ora le affinità pel calorico, a cui ci siamo fissati nel nostro sistema medio, per le quattro sostanze semplici che vi abbiamo considerate, abbiamo la tavola seguente, nella quale ho anche annotati i risultati medii dati dai calori specifici, e da poteri refringenti separatamente,

perchè se ne vegga la prossimità.

Nomi delle sostanze	Affinità corrette pel calorico	Medie date dai calori specifici	Medie date dai poteri refrin- genti
Ossigeno	o, 8500 1, 0454 · · 10, 2573 · · 1, 4296 · ·	o, 8598 · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	o, 8403 1, 0482 10, 2433 1, 4312

e calcolando per mezzo di questi valori, l'affinità pel calorico de' diversi composti formati da queste sostauze, dietro alle loro proporzioni in peso da noi sopra addottate, troviamo i risultati seguenti:

Acido carbo	oni	co	-31			*	Ι,	0081.
Gaz ossido	di	car	bo	nio			Ι,	0984.
Gaz ossido	ď	azot	0	5.	131		0,	9744.
Gaz oleifico							2,	6831.
Ammoniaca								
Acqua			1	1/4			1,	8886.

Supposte queste affinità pel calorico, se ne potranno in primo luogo dedurre i calori specifici de' medesimi corpi allo stato di gaz prendendo quella dell'aria a volume uguale per unità: basterà moltiplicare ciascuna di queste affinità per la densità del gaz a cui appartiene, il che ci darà il poter attrattivo della sua molecola pel calorico, e quindi estrarre la radice quadrata per avere il calore specifico. Facendo questo calcolo per quelle tra queste sostanze, per cui si hanno osservazioni immediate de'calori specifici, si ottiene la tavola seguente, in cui ho posto accanto a ciascun risultato calcolato, il risultato corrispondente delle osservazioni di Bérard e la Roche, corrette come sopra.

Nomi delle sostanze	Calori specifici calcolati.	Calori specifici osservati.
Ossigeno	0,9706	0,9762
Azoto	1,0075	1, 0063 (1)
Idrogeno	о, 840г	0,9017
Acido carbonico	1,2396	1, 2613
Gaz ossido di carbonio	1,0321	1,0344
Gaz ossido d'azoto	1, 2191	1, 3543
Gaz oleifico	1, 6,23	1, 5594.

Non vi è differenza un pò notabile tra i risultati calcolati, e i risultati osservati, che pel gaz idrogeno e pel gaz ossido d'azoto, pei quali l'osservazione sarebbe in eccesso, e pel gaz oleifico, per cui essa sarebbe in difetto.

Per altra parte dalle medesime affinità si possono, per

Tomo XIX.

to del gaz ossigeno o, 9762. combinato colla composizione dell'aria in volume sopra addottata, cioè o, 2095. ossigeno e o, 7905. azoto.

⁽¹⁾ Non avendo Bérarde e De la Reche data alcuna osservazione, diretta sul calore specifico dell'azoto, quello che è qui riferito come osservato è quello che risulta dal calore specifico osserva-

mezzo della nostra formola di relazione, conchindere i poteri refringenti delle medesime sostanze; ecco una tavola di questi poteri refringenti per que' gaz per cui si hanno osservazioni dirette de' medesimi coll' indicazione dei risultati di queste osservazioni accanto ai risultati calcolati; questi ultimi sono corretti come sopra si è detto.

Nomi delle sostanze.	Poteri refringenti calcolati	Poteri refringenti osservati.	
Ossigeno	o, 8833	o, 8579 r. o3ar	
Idrogeno	7,0218	6, 9650	
Acido carbonico	1,0066	1, 0015 2, 1983.	

Qui la maggior differenza è per l'ossigeno, per cui il poter refringente osservato sarebbe un pò troppo piccolo.

Quanto al vapor acqueo, partendo dalla sopra indicata affinità calcolata dell'acqua pel calorico 1, 8886, la nostra formola di relazione dà pel suo poter refringente 1, 6531; questo è il poter refringente che il vapor acqueo avrebbe, essendo ridotto alla densità dell'aria, e prendendo per unità quello dell' aria medesima, secondo i nostri calcoli; esso, non altrimenti che quello che avevamo trovato nelle Memorie precedenti, differisce poco dal reciproco 1 0,623 ossia 1,6051.

del rapporto della densità del vapor acqueo a quella dell' aria sotto alla stessa pressione, cioè dal risultato che si dovrebbe avere, se il poter refringente del vapor acqueo fosse uguale a quello dell'aria sotto uguale pressione; e infatti, secondo il nostro risultato, il poter refringente del vapor acqueo colla sua densità propria sotto questa uguale pressione sarebbe 1,6531 . 0, 623 = 1, 0299, numero poco diverso dall' unità, cioè dal poter refringente dell' aria, il che è conforme al risultato delle sperienze sul poter refringente dell'aria umida.

16. Secondo la spiegazione teorica della relazione trovata tra le affinità pel calorico, e i poteri refringenti de' gaz. che ho data nella prima delle due Memorie inserite negli Atti della Società Italiana, e che ho richiamata qui sopra, fondata sul sistema dell' emissione della luce, l'aumento di poter refringente che ha luogo secondo la relazione medesima nei gaz composti, paragonati ai loro componenti, come ho fatto vedere nella seconda di quelle Memorie, si dee attribuire allo svolgimento di calorico, che si fa nella combinazione de' componenti, e rappresenta quello che ho chiamato il poter refringente negativo di questo calorico. Dietro a quest' idea ho pensato nella suddetta seconda Memoria di potermi servire del poter refringente del vapor acqueo, paragonato con quello de' materiali dell' acqua per determinare in certa maniera il poter refringente negativo d' una quantità di calorico, di cui si ha la misura per mezzo delle sperienze calorimetriche sulla combustione dell'idrogeno: e siccome secondo la stessa teoria uno svolgimento di calorico, da qualunque causa sia prodotto, dee sempre cagionare un aumento proporzionale di poter refringente, ho poi paragonata la differenza di poter refringente tra il vapor acqueo, e l'acqua liquida, collo svolgimento di calorico, che secondo le sperienze calorimetriche accompagna la condensazione del vapor acqueo in acqua, per vedere se questa proporzione vi ha effettivamente luogo, ed ho trovato che il sistema fondato sui calori specifici si accordava sufficientemente con questa proporzionalità, mentre al contrario il calcolo fondato sul sistema dato dai poteri refringenti se ne scostava notabilmente. È ora naturale il cercare qual sia a questo riguardo il risultato del calcolo fondato sul nostro sistema medio, e che abbiamo riguardato come il più probabile.

Abbiamo veduto, che secondo questo sistema il poter

refringente del vapor acqueo dee essere 1,6531. Per altra parte quello della mescolanza gazosa atta a produr l'acqua, dietro alla sua composizione in peso, e ai poteri refringenti sopra annotati dell'ossigeno, e dell'idrogeno, dee essere

0,8896.0,88335+0,1104.7,0219=1,5610.

La differenza tra i due poteri refringenti, e che rappresenta il poter refringente negativo del calorico svolto nella formazione dell'acqua, è dunque

1.6531 - 1.5610 = 0.0921

Per avere ora la differenza tra il poter refringente del vapor acqueo, e quello dell'acqua liquida, ci conviene entrare in qualche particolarità sulla determinazione sperimentale di quest'ultimo poter refringente, prendendo per unità il poter refringente dell'aria, come ne'calcoli precedenti.

Il poter refringente assoluto dell' aria, ossia l'aumento de quadrato della velocità della luce, secondo la teoria Newtoniana, nel passaggio dal vacuo nell'aria alla temperatura o' e sotto la pressione o", 70 è o, 0005891,712, secondo le sperienze dei Signori Arago e Biot nella loro Memoria sui poteri refringenti de'gaz (1). Secondo le sperienze di Newton, confermate auche da Biot e Arago, questo stesso accrescimento del quadrato della velocità della luce nell'acqua è o, 78451, e secondo quelle di Malus, nella sua Memoria sul potere refrina

(i) In una Memoria poteriore sull'acideno andell'unidité del calore nella rifrazioni attronomiche (Mem. de l'Institut s' Semestre de 1807) il Sig. Beis arendo moltipicate, e variate le sue sperienze anl potere refringante del Paria la fastast Jacresceimento del quadrato della relocità della luce nell'aria alla temperatura o', e atotta la presisione o'', 76, ad una quantità alquanto minore, cicè a o, oco583564; man ho creduto derre far use di quando ma no creduto derre far use di quantità.

ata muora unità nel calcolo de' poteri refringenti de' gue, pershe la prima de- terminazione essendo atta fatta con- temporaneamente alle sperienze sui di-versi gaz, e a mo dipresso collo stesso grado di accuratezza, dee sola riguardari come comparabile si risultardari come comparabile si risultardi queste, e la più convenerole a prenderi per loro unità e per la tessa ragione dobbiamo qui ristenere quesa unità nel calcolo dei poteri refringenti dell'acqua, e de' suoi materiali.

gente de' corpi opachi esso sarebbe c, 78457, risultato pochissimo diverso da quello di Newton. I Signori Biot e Arago, partendo da questo risultato di Newton, e supponendo la densità dell'acqua a zero 773. volte più grande che quella dell'aria a zero, e sotto la pressione o", 76, trovano nella suddetta Memoria 1, 7235. pel poter refringente dell'acqua, prendendo per unità quello dell'aria e ridotta ad una densità comune. Infatti si ha

0.78451 778.0008891712 0.784519 = 1,7225. Ma secondo le determinazioni posteriori del Sig. Biot, che si possono vedere nel suo Traité de Physique, la densità dell'aria a 0° e sotto la pres-

sione o", 76. a Parigi è più esattamente 1 in vece di

773 della densità dell'acqua a c°; il rapporto di cui si trat-

ta diviene adunque $\frac{0.78451}{769,44.0,000589171a} = \frac{0.78451}{0.453319} = 1,7305$ (1),

e questo è il numero che esprime secondo le sperienze di Newton il poter refringente dell'acqua, prendendo per unità quello dell'aria sotto una densità comune, poichè a Parigi furono fatte le sperienze di Biot e Arago sul potere refringente assoluto dell'aria sotto alla pressione c°, 76. (2)

⁽a) I denominatori o, 4554ag e o, 453319 di queste espressioni sono gli accrescimenti del quadrato della velocità della lues che avrebbero luogo secondo i duo indicati calcoli nell'aria ridotta alla densità dell'acqua.

⁽a) Le sperienze sul potere refringente dell'acqua di Newton, e di Malus essendosi fatte nell'aria, pare che l'accrescimento del quadrato della velocità da essi indicato non sia propriamente quello ohe ha luogo nel passaggio

dal vacco nell'acqua, ma benai nel passaggio dall'varia nell'acqua, ji quale dee essere minore d'una piccha quantità che il primo; se vi si facesse questa corresione, il rapporto di cui qui si tratta, diverrebbe ancora alquanto maggiore, ma questa corresione, si può trascurare. Lo stesso si dica dell'in-menza della temperatura, che force non era o' nelle sperienza di Newton e di Malus will'acqua.

Ciò posto la differenza tra il poter refringente dell' acqua liquida, e quello del vapor acqueo sopra stabilito sarà 1, 7305 - 1,6531 = 0,0774, e questa differenza dovrebbe rappresentare per mezzo del poter refringente negativo la quantità di calorico che si svolge nella condensazione del vapor acqueo in acqua. Dunque questa quantità dovrebbe stare a quella che si svolge nella formazione della stessa quantità di vapor acqueo, come o, 0774. a o, 0921, e a quella che si svolge nella formazion della stessa quantità d'acqua liquida per la combustione dell'idrogeno come c, 0774. a 0, 0921 + 0,0774. cioè a 0,1695, e così essere quasi la metà di quest' ultima, mentre, secondo le sperienze calorimetriche, essa non ne è tutto al più che il quarto o il quinto, come ho fatto osservare nella citata Memoria. Vi è dunque quì, tra le conseguenze di questa parte della teoria, e i risultati della sperienza, la stessa discordanza che già vi avevamo trovata in quella Memoria, servendoci delle affinità de' gaz pel calorico tratte dal sistema dei poteri refringenti. Ho già notato nella stessa Memoria che quest'applicazione delle nostre formole è molto delicata, cadendo per intiero sopra piccole differenze tra i loro risultati, e che una piccola variazione ne' poteri refringenti osservati o calcolati basterebbe per ristabilire l'accordo tra la teoria, e la sperienza. Non credo però che questo sia una ragione sufficiente per fare alcun cangiamento al sistema delle affinità e dei poteri refringenti, a cui ci siamo fissati, trattandosi d'una prova indiretta, e che non si riferisce che ad una parte della teoria, che potrebbe esser falsa, senza che cessasse d'esser vera la formola di relazione verificata dalla sperienza, tra le affinità pel calorico determinate per mezzo de'calori specifici, e i poteri refringenti, e di cui si vorrebbe spiegare la ragion fisica con questa teoria nel sistema dell' emissione della luce. (1)

⁽¹⁾ Nel sistema delle ondulazioni, se- | condo le idee che ho espeste nella no-

Contentandomi adunque di avere stabilito in questa Me moria il sistema più probabile delle affinità pel calorico de' corpi, di cui si sono osservati i calori specifici, e i poteri refringenti allo stato gazoso, secondo l'indicata relazione, non aggiungerò più che una riflessione sullo svolgimento di calorico che secondo la medesima relazione dee accompagnare ogui combinazione. Per conciliar questa conseguenza collo svolgimento apparente di calorico e di luce che accompagna la rapida scomposizione d'alcuni composti, il che supporrebbe assorbimento di calorico, e non isvolgimento nella formazione de' medesimi, jo avea creduto nella mia ulti-

ta al n.º 5., le svolgimento di calorico che accompagna le combinazioni sarebbe una conseguenza della condensazione dell'etere, o calorico nel gaz composto relativamente alla densità che aveva ne' gaz componenti , e proporzionale a questa condensazione, e quindi all'aumento di poter refringente, ma la sua espulsione non sarebbe la causa di questo aumento, il quale al contrario sarebbe maggiore senza questa espulsione; onde l'idea d'un poter refringente negativo del calorico non ha più luogo in questo sistema, secondo il quale il poter refringente di tutti i corpi dipende anzi dalla densità che ha il calorico frapposto alle loro molecole. Quindi lo svolgimento di calorico nella condensazione del vapor acqueo in liquido, può bensì essere anch' esso una conseguenza dell'aumento di densità del calorico in questo corpo per l' avvicinamento delle molecole, il quale è indicato dall'aumento di poter refringente, ma quest' aumento di poter refringente non è più la misura imme-

diata dello svolgimento, e nulla ci dice che questo svolgimento debba avere lo stesso rapporto a questa condensazione prodotta dal ristringimento delle sfere delle molecole, che ha ne' corpi gazosi, e sotto una pressione costante alla condensazione prodotta dal diverso spazio occupato dalla molecola nel centro di queste sfere, ritenendo queste altronde il loro diametro. Quel difetto adunque di proporzionalità tra gli svolgimenti di calorico, e gli aumenti di poter refringente nella formazione del vapor acqueo, e nella condensazione di questo vapore in acquea che le osservazioni pajono indicare, e che formava una difficoltà alla spierazione teorica della nostra relazione nel sistema dell' emissione, non avrebbe più nulla d'improbabile nella spiegazione fondata sul sistema delle ondulazioni ; e questa è una ragione di più per non dare molta importanza a quest' osservazione nella determinazione delle affinità pel calorico, e de' poteri refringenti.

ma Memoria, poter attribuire quello svolgimento di calorico e luce all' urto violento della mescolanza prodotta dalla scomposizione contro all' aria ambiente. Ora osserverò, che potrebbe anche supporsi in questi casi un vero svolgimento di calorico senza violare quel principio, purchè esso si attribuisse non alla scomposizione medesima considerata ne' corpi allo stato gazoso, ma alla condensazione che potesse aver luogo ne' nuovi prodotti dell' esplosione, che passassero allo stato liquido o solido dallo stato gazoso, o che se già il composto era in uno di que' due primi stati, subissero un ulteriore avvicinamento delle loro molecole. Così per darne un' esempio tratto da una interessantissi ma recente scoperta, quando il perossido d'idrogeno, ossia acqua ossigenata del Sig. Thénard si scompone con violenta esplosione nelle circostanze da esso indicate, in acqua e ossigeno, si può supporre che questa scomposizione, considerando il perossido, e i nuovi prodotti che ne risultano allo stato gazoso, sarebbe accompagnata da assorbimento di calorico in piccola quantità; un' altra quantità di calorico può richiedersi pel passaggio dell' ossigeno allo stato gazoso, ma è possibile che l'acqua passando dallo stato di perossido a quello di acqua semplice in istato liquido, subisca una condensazione, in cui si svolga una quantità di calorico maggiore di quella assorbita, cosicchè compensata questa, ne rimanga ancora una parte in eccesso, corrispondente allo svolgimento osservato. Questa spiegazione pare tanto più ammissibile, in quanto queste rapide scomposizioni non hanno generalmente luogo, che pe' composti di cui gli elementi hanno poca affinità tra loro, e che perciò secondo i nostri principii, come ho osservato nella citata Memoria, debbono svolgere poco calorico nella lor combinazione, epperciò assorbirne poco nella loro separazione, onde può facilmente il calorico svolto per le indicate circostanze superare le quantità assorte per la scomposizione. Questa spiegazione però non potrebbe applicarsi ai casi in cui le sostanze prodotte

DEL SIG. CAV. AMEDEO AVOGADRO

dalla scomposizione fossero gazose, e in generale quest' oggetto abbisogna ancora di più diligenti ricerche per essere intieramente schiarito.

Tomo XIX.