

## M E M O R I A

SULLA DETERMINAZIONE DELLE QUANTITA' DI  
 CALORICO CHE SI SVILUPPANO NELLE COM-  
 BINAZIONI, PER MEZZO DE' POTERI  
 REFRINGENTI DE' COMPONENTI,  
 E DE' COMPOSTI

DEL SIG. CAVALIERE AVOGADRO

PROFESSORE DI FISICA A VERCELLI

PRESENTATA DAL SOCIO SIGNOR GIOVANNI PLANA

ED APPROVATA

DAL SOCIO SIGNOR FRANCESCO CARLINI

*Ricevuta li 14. Ottobre 1817.*

**I**n una Memoria precedente (*Bibl. Ital.*) ho procurato di stabilire una formola, per cui si potesse determinare il poter refringente d' una sostanza gazosa, quando si conosca il suo calore specifico, e per conseguenza la sua affinità pel calorico (*Ivi. Dic. 1816*) e reciprocamente.

Il principio fondamentale della Teoria che vi ho seguita, è che il calorico contenuto ne' diversi gaz, od anche in qualunque sostanza, esercita sulla luce una forza ripulsiva, ossia un poter refringente negativo proporzionale alla sua densità, il quale diminuisce d' altrettanto il poter refringente proprio a ciascuna sostanza, e che dalla differenza appunto tra le quantità di calorico contenute ne' diversi gaz dipende la legge del loro poter refringente paragonato colla loro affinità pel calorico.

La formola a cui fui condotto parte dal ragionamento, parte dalle osservazioni non può dare, come è facile il con-

vincersene, il valor assoluto di questa quantità o densità del calorico, ossia del poter refringente negativo che esso esercita in un gaz qualunque. Ma se il principio fondamentale è vero, esso ci fornisce da se solo un' applicazione importante, che io mi propongo d' indicare in questa Memoria. Essa consiste nel determinare la quantità di calorico che dee svilupparsi nelle combinazioni, quando si conosce il poter refringente de' componenti, e per conseguenza della mescolanza loro atta a produrre il composto, e quello del composto medesimo.

Infatti poichè le quantità totali di calorico della somma de' componenti per una parte, e del composto dall' altra, sono rappresentate dalle quantità di cui i poteri refringenti di queste sostanze sono diminuiti dal poter refringente negativo del calorico che esse contengono, e poichè la materia de' componenti e del composto, astrazion fatta dal calorico, si suppone qui la medesima, la differenza tra queste quantità, ossia la quantità di calorico che si sviluppa nella combinazione, dee necessariamente esser rappresentata da quella che esiste tra i poteri refringenti del composto e della mescolanza componente.

Ora se si tratta d' un composto gazofo quando si conoscano i poteri refringenti, e quindi le affinità pel calorico di ciascuno de' gaz componenti, se ne dedurrà per mezzo della formola stabilita nella citata Memoria il poter refringente del gaz composto, e la differenza tra questo potere, e quello della mescolanza de' componenti sarà la misura della quantità di calorico svolta nella combinazione.

Si può anzi stabilire per questo caso un' espressione generale della differenza di cui si tratta, in funzione dell' affinità de' componenti pel calorico. Supponendo per esempio due componenti le proporzioni di cui, prendendo per unità il peso del composto siano  $a$ , e  $b$  e di cui le affinità rispettive pel calorico siano  $A'$  e  $A''$ , si avrà pel poter refringente del composto, secondo la formola citata

$$P = p(aA' + bA'') + (1-p)\sqrt{aA' + bA''},$$

e pel poter refringente della mescolanza de' componenti atta a produrlo, e ridotta alla medesima densità

$$a[pA' + (1-p)\sqrt{A'}] + b[pA'' + (1-p)\sqrt{A''}] = \\ p[aA' + bA''] + (1-p)(a\sqrt{A'} + b\sqrt{A''}).$$

Sottraendo quest' ultima espressione dalla prima i due primi termini s' annullano, e resta

$(1-p)[\sqrt{aA' + bA''} - (a\sqrt{A'} + b\sqrt{A''})]$  per la differenza di cui si tratta.

Del resto si avrà, secondo il nostro principio, la differenza delle quantità di calorico tra i componenti e il composto, anche quando si tratti di composti o componenti non gassosi, e pe' quali per conseguenza il poter refringente del composto non può calcolarsi colla nostra formola, purchè si conoscano per esperienza, questi poteri refringenti, nello stato in cui queste sostanze si trovano.

Ma in qualunque maniera si siano determinate le differenze tra i poteri refringenti de' diversi composti, e quelli delle loro mescolanze componenti, se il nostro principio è fondato, le quantità di calorico che si svolgono nelle diverse combinazioni, in qualunque unità siano espresse, debbono esser tra loro come i numeri che esprimono queste differenze.

Ora questo punto può verificarsi colla sperienza, poichè si hanno diversi dati sperimentali sulle quantità di calorico che si svolgono nella combinazione di diverse sostanze, per formare un dato peso di composto, e misurate per mezzo di diverse sorta di Calorimetri.

2. Applicherò qui questa specie di verificaazione ad una delle combinazioni più cognite, cioè all'acqua ne' suoi due stati, gassoso, e liquido.

Abbiamo per questo tutti i dati richiesti. Infatti noi possiamo calcolarè per mezzo della nostra formola il poter refringente dell'acqua gassosa, per cui non si hanno sperienze abbastanza precise, e paragonarlo col poter refringente della

somma de' suoi materiali, e trovar così la differenza tra questi poteri; o quel che viene allo stesso, possiamo trovare direttamente questa differenza per mezzo della nostra espressione generale sovra stabilita.

Noi abbiamo inoltre per esperienza il poter refringente dell'acqua liquida, da paragonare sia con quello de' suoi materiali, sia con quello dell'acqua gazosa.

Finalmente abbiamo delle sperienze calorimetriche sia sulla quantità di calorico che si svolge nella formazione dell'acqua liquida per la riunione de' suoi elementi, cioè per la combustione dell'Idrogeno, sia sopra quella che si svolge nella conversione dell'acqua gazosa in liquida, e la differenza tra quest'ultima quantità e la prima ci dà quella che si svolgerebbe nella formazione dell'acqua gazosa. (1) Noi possiamo adunque paragonare queste quantità con quelle che dà la formola, per vedere se vi sia tra loro lo stesso rapporto.

Se ci serviamo in primo luogo del primo valore che abbiamo dato a  $p$ , e quindi ai coefficienti della formola nella Memoria citata, e dell'affinità dell'acqua pel calorico, quale essa è data dalle sperienze sui calori specifici de' suoi componenti, il poter refringente dell'acqua gazosa dee essere, come si è veduto nella medesima Memoria. 1, 7025, prendendo al solito per unità quello dell'aria atmosferica; e questo nume-

(1) Le quantità di calorico svolte nelle sperienze calorimetriche sono espresse da alcuni autori per mezzo delle quantità di ghiaccio in peso che esse possono fondere, e da altri per mezzo del numero di gradi di temperatura di cui esse possono riscaldare delle quantità date d'acqua, oppure delle quantità d'acqua che esse possono riscaldare d' un dato numero di gradi, per esempio dalla temperatura del ghiaccio a quella dell'acqua

bollente. Noi le ridurremo tutte all'ultima di queste espressioni, prendendo per base che la quantità di calorico necessaria per fondere un peso dato di ghiaccio, è uguale a quella che riscalderebbe lo stesso peso d'acqua di 75° centigr., o che porterebbe 0,75 di questa quantità d'acqua dalla temperatura del ghiaccio a quella dell'ebullizione, conformemente all'esperienza di Lavoisier e La Place.

ro s'accorda colle sperienze quanto si possa aspettare dal grado di precisione di cui sono suscettibili quelle che si son fatte finora sul poter refringente del vapor acqueo.

Il poter refringente de' materiali dell'acqua, già calcolato da Biot e Arago è 1, 53567. Sottraendo quest'ultimo numero dal primo si ha 0, 16683 per la quantità di calorico svolta nella formazione dell'acqua gazosa, e rappresentata dal suo poter refringente negativo. Si troverebbe il medesimo numero per questa quantità per mezzo dell'espressione generale ed immediata di queste sorta di differenze qui sopra stabilita.

Quanto all'acqua liquida il suo poter refringente è come si sa, secondo l'esperienza 1, 7225. prendendo per unità quello dell'aria; sottraendo da questo numero il poter refringente 1, 53567. de' materiali dell'acqua si ha 0, 18683. per la quantità di calorico che dee svolgersi nella formazione dell'acqua liquida; e sottraendo 0, 16683. da questo numero, o che viene allo stesso sottraendo da 1, 7225. il numero 1, 7025, che rappresenta il poter refringente dell'acqua gazosa, si ha 0, 0200, per l'espressione della quantità di calorico che dee svolgersi nella condensazione del vapor d'acqua in acqua liquida. Le quantità di calorico che si svolgono nella riduzione de' materiali dell'acqua in acqua liquida, e dell'acqua gazosa in acqua liquida debbono dunque esser tra loro, secondo le nostre formule, come 0, 18683. a 0, 02 ossia come 9, 34. a 1. a un dipresso.

La quantità di calorico che si svolge nella condensazione del vapor acqueo in acqua liquida pare essere abbastanza esattamente conosciuta dalle sperienze calorimetriche. Secondo quelle di Rumford ella è tale da riscaldar la medesima quantità d'acqua di 578. gradi centesimali, e per conseguenza da portare dalla temperatura del ghiaccio a quella dell'ebullizione 5, 78. volte la medesima quantità d'acqua. Secondo Watt sarebbe solo 5, 23. Si può dunque fissare per una media questo numero a 5, 5. moltiplicando questo nume-



ro per 9, 34. si ha 51, 4. per la quantità di calorico che dovrebbe svolgersi nella formazione d'una quantità d'acqua liquida per mezzo della combustione dell'Idrogeno, cioè questa quantità di calorico dovrebbe esser tale da portare dalla temperatura del ghiaccio a quella dell'ebullizione 51. volte circa la medesima quantità d'acqua.

Vi è molta disparità ne' risultati delle sperienze conosciute sopra la quantità di calorico che si sviluppa nella formazione dell'acqua per mezzo della combustione dell'Idrogeno. Secondo quelle di Crawford, fatti i calcoli opportuni, essa porterebbe dalla temperatura del ghiaccio a quella dell'ebullizione 48. volte circa la medesima quantità d'acqua; secondo Lavoisier 26. volte soltanto, e secondo Dalton circa 31. volte. Si vede che il risultato di Crawford converrebbe col nostro risultato teorico, per quanto si può aspettare da sperienze sopra cui i Fisici sono ancora sì poco concordi.

Si osserverà qui che con questa sorta di comparazioni si può determinare il poter refringente negativo del calorico sotto una densità determinata da circostanze note. Per esempio il numero 5, 5. esprimerebbe in parti dell'unità impiegata in queste sperienze il valore di 0, 02. dell'unità de' poteri refringenti, che noi abbiamo adottata ne' nostri calcoli, cioè del poter refringente dell'aria, d'onde segue che quest'ultima unità è espressa da  $\frac{5,5}{0,02}$ . ossia 275. della prima, vale a dire che una quantità di calorico atta a riscaldare dalla temperatura del ghiaccio a quella dell'ebullizione 275. libbre d'acqua, sparsa in una libbra d'acqua o d'un altro corpo qualunque ridotti alla densità dell'aria, o che viene allo stesso, in un volume qualunque uguale a quello d'una libbra d'aria, eserciterebbe un poter refringente negativo uguale al poter refringente positivo dell'aria nel suo stato naturale. Ma le basi sono ancora troppo poco esatte per fissare questa corrispondenza in una maniera precisa.

3. Se vogliamo servirci della formola corretta per mezzo

de' poteri refringenti (Memoria citata n.° 7. e seg.) troveremo per la differenza di poter refringente, ossia della quantità di calorico tra l'acqua gazosa e i suoi materiali 0,095, il poter refringente del vapor acqueo essendo in questo caso 1,631. circa, come si è veduto nella Memoria. Sottraendo 0,095. da 0,18683, o che viene allo stesso 1,631. da 1,7225. si ha 0,092. per la differenza di poter refringente ossia della quantità di calorico tra l'acqua gazosa, e l'acqua liquida. Secondo questa formola adunque la quantità di calorico che si svolge nella formazione dell'acqua liquida per mezzo della combustione dell'Idrogeno dovrebbe essere a quella che si svolge nella condensazione del vapor acqueo come 0,187. a 0,092. cioè soltanto a un dipresso doppia; e supponendo, secondo le sperienze calorimetriche, che quest'ultima quantità sia tale da portare dalla temperatura del ghiaccio a quella dell'ebullizione 5,5. volte la medesima quantità d'acqua, quella che si svolge nella formazione dell'acqua dovrebbe operar quest'effetto sopra 11. volte soltanto questa quantità d'acqua. Questo risultato paragonato colle sperienze calorimetriche pecca per difetto, come il precedente pare peccare un poco per eccesso; ma l'errore è più grande per quest'ultimo, cioè che questa prova sarebbe piuttosto favorevole al primo valore di  $p$ , ossia de' coefficienti della formola.

Del resto egli è chiaro che quest'applicazione delle nostre formole è molto delicata, e che una piccola differenza tra queste formole ne dà una molto notevole in questa sorta di calcoli che si riferiscono a piccole differenze tra le quantità di calorico determinate per mezzo delle formole.

Per questa considerazione, congiunta colla poca confidenza che si può finora accordare alla precisione delle sperienze calorimetriche, mi asterrò per ora dal fare alcun'altra applicazione di questo genere delle nostre formole. Bisogna aspettare che si abbiano prove più dirette della preferenza da darsi all'uno o all'altro sistema per la determinazione de' loro coefficienti, o delle correzioni da arrecarvisi.

Mi basta di aver indicato quest' applicazione, che potrebbe un giorno divenire importante, e non aggiungerò più che qualche considerazione generale nel risultato delle nostre formole a questo riguardo.

4. Si osserverà che vi dee sempre essere necessariamente, secondo queste formole svolgimento di calorico nella combinazione di due sostanze. Infatti questo svolgimento dee aver luogo se  $\sqrt{aA'+bA''} - (a\sqrt{A'} + b\sqrt{A''})$  è sempre una quantità positiva, vale a dire se

$$\sqrt{aA'+bA''} > a\sqrt{A'} + b\sqrt{A''},$$

e questo appunto si verifica nel nostro caso, come è facile dimostrarlo. Queste due quantità sarebbero uguali se  $A' = A''$ , poichè allora la prima diviene  $\sqrt{(a+b)A'}$ , o semplicemente  $\sqrt{A'}$ , a cagione di  $a+b=1$ , e la seconda  $(a+b)\sqrt{A'}$ , che si riduce ugualmente  $\sqrt{A'}$ . Ma se si suppone l'una delle affinità pel calorico maggiore dell'altra, la prima espressione diviene necessariamente maggiore della seconda. Supponiamo per esempio che  $A'$  superi  $A''$  una tal quantità, che si abbia  $\sqrt{A'} = \sqrt{A''} + a$ , il che viene a supporre che  $A'$  superi  $A''$  della quantità  $2a\sqrt{A''} + a^2$ , fatta la sostituzione nelle due espressioni, e riducendo per mezzo della condizione  $a+b=1$ , si troverà che la prima diviene  $\sqrt{A'' + 2aa\sqrt{A''} + aa^2}$ , e la seconda  $\sqrt{A''} + aa$ , quantità che può mettersi sotto la forma  $\sqrt{A'' + 2aa\sqrt{A''} + a^2a^2}$ , e non differisce così dalla prima se non pel termine  $a^2a^2$  che prende il luogo del termine  $aa^2$  della prima; ma  $a$  essendo una frazione,  $a^2a^2$  è necessariamente più piccolo che  $aa^2$ , e per conseguenza la seconda espressione è sempre minore della prima, quando una delle due affinità pel calorico  $A'$ ,  $A''$  supera l'altra. Ora questo è appunto il caso in natura, poichè secondo i nostri principii l'affinità de' corpi pel calorico è in ragion inversa della loro ossigenicità, ed essi hanno tanta maggior affinità tra loro, quanto sono più distanti l'uno dall'altro per riguardo a questa proprietà.

Se dunque le nostre formole sono conformi alla natura,



dee svolgersi del calore in tutte le combinazioni, il che pare in generale conforme alla sperienza. È vero che si hanno esempi di detonazione con produzion di luce in alcune separazioni di sostanze combinate tra loro; ma non può egli spiegarsi quest' effetto dall' urto de' gaz che si sviluppano contro l'aria ambiente, come già l'hanno pensato alcuni Chimici (1), senza ammettere un vero svolgimento di calorico?

Si vede anche da quel che si è detto, che secondo le stesse formole lo svolgimento di calorico dee esser più grande, poste tutte le altre cose pari, nella combinazione di due sostanze tra loro, a misura che l'una delle loro affinità pel calorico cresce per rapporto all'altra; e questa conseguenza è anch' essa conforme a ciò che si sa sul calore prodotto nelle combinazioni, il quale pare in generale esser tanto più intenso, quanto la combinazione è più intima, ossia quanto è più grande l'affinità tra i due componenti, vale a dire, secondo i nostri principii, quanto è più grande la differenza delle loro affinità pel calorico.

---

(1) V. la Lettera del Sig. Davy sul nuovo composto detonante. Trans. Filos. anno 1813. P. 1.