

# TRATTATO DI FISICA

LIBRO TERZO

O. D. CHWOLSON - Professore ordinario all'Università imperiale di San Pietroburgo

traduttore: E. Davaux (Ingegnere della Marina)

Edizione rivista e notevolmente accresciuta dall'Autore

Parigi - 1906

# Indice

|           |   |            |
|-----------|---|------------|
| <b>1</b>  | <b>Capitolo Primo</b>   | <b>7</b>   |
| <b>2</b>  | <b>Termometria</b>  | <b>23</b>  |
| <b>3</b>  | <b>Variazione delle dimensioni dei corpi e della pressione in funzione della temperatura</b>  | <b>73</b>  |
| <b>4</b>  | <b>Capacità termica</b>   | <b>131</b> |
| <b>5</b>  | <b>Trasformazione delle diverse forme di energia in energia termica. Fenomeni termochimici.</b>   | <b>205</b> |
| <b>6</b>  | <b>Raffreddamento dei corpi</b>   | <b>225</b> |
| <b>7</b>  | <b>Conducibilità termica</b>  | <b>239</b> |
| <b>8</b>  | <b>Fondamenti della Termodinamica</b>   | <b>303</b> |
| <b>9</b>  | <b>Applicazioni della Termodinamica ai fenomeni precedentemente studiati</b>  | <b>399</b> |
| <b>10</b> | <b>Passaggio dallo stato solido allo stato liquido e viceversa. Applicazione della termodinamica al caso generale del passaggio di una sostanza da uno stato a un altro</b> | <b>433</b> |
| <b>11</b> | <b>Passaggio dallo stato liquido o solido allo stato gassoso e viceversa</b>  | <b>471</b> |
| <b>12</b> | <b>Proprietà dei vapori saturi. Igrometria</b>  | <b>531</b> |
| <b>13</b> | <b>Vapori non saturi. Stato critico. Stati corrispondenti</b>   | <b>587</b> |
| <b>14</b> | <b>Equilibrio delle sostanze a contatto. Regole delle fasi. Soluzioni</b>   | <b>645</b> |



## **Nona parte - L'Energia termica**



# 1 Capitolo Primo

## Introduzione

### 1. Il concetto di energia termica

Abbiamo già introdotto la nozione di energia; abbiamo visto che l'energia si manifesta in forme diverse, che si dividono in due gruppi. Al primo di questi gruppi appartengono le varie forme di energia cinetica, il cui carattere essenziale è il movimento della materia; il secondo gruppo comprende le forme che assume l'energia potenziale, che è quantitativamente determinata dalla *distribuzione* della materia nello spazio. Abbiamo anche indicato che forse l'energia potenziale non esiste e potrebbe un giorno essere ricondotta a forme di energia cinetica ancora sconosciute finora.

Abbiamo considerato in dettaglio, nei due volumi precedenti, le forme seguenti di energia:

1. L'energia cinetica di un corpo in movimento; essa è misurata dalla forza viva del corpo

$$J = \frac{1}{2} \sum mv^2 \quad (1.1)$$

indicando con  $m$  la massa e con  $v$  la velocità delle parti elementari, nelle quali immaginiamo scomposto il corpo. Scriveremo più precisamente ora

$$J = \frac{1}{2} \int v^2 dm \quad (1.2)$$

intendendo l'integrale esteso a tutti gli elementi  $dm$  della massa del corpo.

2. L'energia potenziale delle masse, che si attraggono secondo la legge di Newton; si misura dalla differenza  $W_0 - W$ , dove  $W_0$  designa il valore massimo che può assumere il potenziale reciproco delle masse, quando il loro avvicinamento è fisicamente il massimo possibile, e  $W$  il valore dello stesso potenziale per una data posizione delle masse. Nel caso di un unico sistema di punti materiali, la quantità  $W$  rappresenta l'auto potenziale del sistema.

3. Energia radiante, che si presenta come l'energia di un movimento di natura particolare, che si propaga attraverso l'etere.

4. L'energia di deformazione di un corpo elastico; abbiamo indicato alcuni casi speciali di questa forma di energia.

Passiamo ora allo studio dell'energia termica, che considereremo dapprima come l'energia cinetica o di moto delle particelle ultime di un corpo. L'eventuale apporto  $Q$  di energia termica viene quindi espresso dalla formula

$$Q = \frac{1}{2} \sum mv^2 \quad (1.3)$$

prendendo, per unità di energia termica, l'unità di energia; quest'ultima è in generale scelta in un sistema di unità assolute, qualunque sia la natura dell'energia, cioè è equivalente a un'unità di lavoro. Chiameremo questa unità *l'unità meccanica dell'energia termica o semplicemente di calore*. Occorre intendere per  $m$ , nella formula (3), le masse delle particelle più piccole del corpo, che si muovono in un dato istante con velocità  $v$  in genere diverse.

Secondo le idee correnti, non solo le molecole dei composti chimici, ma anche quelle dei corpi semplici allo stato solido, liquido o gassoso contengono (salvo poche eccezioni) almeno due atomi;

questo ci porta a considerare il movimento, la cui forza viva (3) misura l'apporto di energia termica del corpo, come composta dal moto delle molecole, e forse anche da quello di alcune molecole legate tra loro, e del movimento interno o intramolecolare delle parti costitutive della molecola, muovendosi senza rompere il legame, chiamato affinità chimica, che le unisce. Dobbiamo inoltre considerare come molto probabile la conseguenza a seguente del moto delle molecole: deve verificarsi molto spesso, negli urti incessanti delle molecole tra di loro, una divisione delle molecole composte nelle loro parti costituenti. L'ipotesi di una tale scomposizione gioca un ruolo importante nella teoria di alcuni fenomeni fisici, e lo incontreremo ancora, ad esempio nella presentazione dell'attuale teoria dell'elettrolisi (scomposizione di sostanze introdotte in un circuito elettrico chiuso).

*L'energia termica è l'energia del movimento non organizzato*; un tale moto è un caso estremo opposto a quello del moto organizzato di un dato corpo (o sistema di molecole), in cui le posizioni e le velocità di tutte le particelle ultime del corpo sono tra loro in una certa dipendenza. Un primo esempio di moto organizzato è il moto complessivo di un corpo invariabile; si dimostra in cinematica che ad ogni istante la velocità  $v$  di un punto del corpo è la risultante della velocità  $v_1$  di un movimento di traslazione, comune a tutti i punti del corpo, e della velocità  $v_2$  di un movimento rotatorio, che avviene con una certa velocità angolare  $\omega$  attorno ad un asse parallelo alla direzione della velocità  $v_1$ , essendo la posizione di questo asse e la velocità  $\omega$  le stesse per tutti i punti del corpo. Possiamo anche citare, come movimento organizzato, il moto complesso di una corda che dà, oltre al suono fondamentale, tutta una serie di armoniche, il caso analogo del movimento di una colonna d'aria che vibra in un tubo, il movimento di un piatto (figure sonore di Chladni), e in generale il movimento di ogni mezzo, qualunque esso sia, in cui si propagano vibrazioni sonore; infine i movimenti vorticosi, ecc. riguardano ancora la nozione di movimento organizzato.

Il movimento termico è *assolutamente disorganizzato*; non è soggetto, per quanto ne sappiamo, ad alcuna condizione relativa alla grandezza e alla direzione del moto delle molecole, almeno quando non sono vicine. È facile capire che un tale movimento deve essere *il più probabile*. Immaginiamo infatti, ad esempio, un sistema di punti materiali in movimento, nel quale il carattere del movimento non dipenda da alcuna condizione data. Per ogni punto, in un dato istante, tutte le direzioni e le grandezze di moto sono ugualmente possibili e quindi ugualmente probabili. In questo caso, *il moto più probabile è un moto del tutto disorganizzato, in cui tutte le grandezze e le direzioni del moto si verificano quasi lo stesso numero di volte, se il numero dei punti materiali è molto grande.*

Le continue collisioni delle molecole tra loro devono contribuire all'instaurazione di un tale movimento uniformemente disorganizzato. Qualsiasi altra distribuzione di posizioni e velocità deve essere meno probabile, e la meno probabile di tutte è quella per la quale il sistema avrebbe un moto complessivo. *Il movimento uniformemente disorganizzato si stabilisce da sé.* Ogni movimento organizzato è prodotto da determinate cause esterne, che agiscono sul sistema delle molecole. Una volta che un tale movimento si è stabilito nel sistema, può durare indefinitamente, in virtù delle leggi fondamentali Meccanica (inerzia); ma se c'è la più piccola causa, che si oppone alla libera continuazione di questo movimento organizzato, deve manifestarsi, nel sistema, una tendenza a passare dal movimento organizzato al movimento uniformemente disorganizzato, che è il più probabile. Non c'è una tendenza contraria; è solo in condizioni del tutto eccezionali che il movimento uniformemente disorganizzato delle molecole può trasformarsi in movimento organizzato. Sarebbe facile stabilire una certa analogia tra quanto detto e il caso di una truppa di uomini in marcia, nella quale l'ordine può essere stabilito solo con difficoltà, ma si rompe molto facilmente. *Il movimento organizzato è prodotto da circostanze eccezionali e si distrugge facilmente, cioè tende a trasformarsi in un movimento uniformemente disorganizzato, essendo il più probabile.*

Applicando quanto appena detto al moto termico, che è un moto uniformemente disorganizzato,



si arriva alla seguente conclusione molto importante:

*Il moto termico delle molecole è quello più probabile. Ogni movimento non termico della materia deve avere la tendenza a cambiarsi in un moto termico.* Un tale cambiamento è prodotto dalle più piccole cause, che distruggono il movimento non termico, cioè il movimento più o meno organizzato.

*In altre parole, l'energia non termica del movimento della materia ha una tendenza a trasformarsi in energia termica.* Osserviamo questa trasformazione in qualsiasi urto, nell'attrito, ecc.

È solo in condizioni eccezionali, per così dire artificiali, che l'energia termica può essere trasformata in energia di movimento non termica della materia. Spiegheremo nel seguito (vedi Termodinamica) cosa si intende per *condizioni eccezionali*.

Non riteniamo superfluo ricordare che per materia si intende qualsiasi corpo allo stato solido, liquido o gassoso, in opposizione all'etere, che è però anche, almeno dal punto di vista dell'inerzia e dell'elasticità, della materia.

La struttura interna della materia è determinata da un lato dall'intensità del movimento termico delle molecole, dall'altro dalle forze sconosciute che agiscono tra le molecole e che hanno ricevuto, per comodità di linguaggio, il nome di *forze di coesione*. Sotto l'azione di queste cause, le molecole dei corpi solidi, ed in particolare anche quelle dei liquidi, si mantengono ad una certa distanza media l'una dall'altra.

In loro assenza, o in caso di intensità insufficiente di queste forze, le molecole dei corpi si allontanano tra loro, a distanze che dipendono solo dalle condizioni esterne, cioè dallo spazio libero esistente, e dalle forze newtoniane di mutua attrazione tra molecole. È sull'ipotesi dell'assenza di qualsiasi forza coesiva che si basa la teoria cinetica dei gas perfetti, le cui proprietà sono determinate e spiegate dal moto termico delle molecole.

Le precedenti considerazioni sulla natura dell'energia termica sono state presentate in linguaggio matematico da Clausius, Maxwell, Boltzmann e W. Gibbs, che hanno fondato quella che viene chiamata *Meccanica Statistica*. Indicheremo, in questi preliminari, almeno la terminologia adottata in questa nuova teoria. La meccanica statistica non è altro che la dinamica di un grandissimo numero di sistemi governati (nel caso più semplice) dalle stesse equazioni, ma con condizioni iniziali diverse. Ciò che è osservabile e, quindi, importante è il valore medio delle quantità, in funzione dello stato dei sistemi. A questa ricerca si sostituisce, con Maxwell, quella del numero di sistemi per i quali la grandezza così considerata è (in un dato istante) compresa tra determinati limiti. Questo valore sarà, in generale, abbastanza grande da consentire l'applicazione della legge dei grandi numeri, anche quando i limiti in questione sono infinitamente vicini tra loro.

W. Gibbs non ha potuto formulare ipotesi sulla natura dei sistemi considerati; egli parte dalle equazioni canoniche di Hamilton nella loro forma più generale, con le coordinate di posizione  $q_1, q_2, \dots, q_n$  e i momenti generalizzati  $p_1, p_2, \dots, p_n$  sostituiti alle velocità. La *fase* di un sistema è caratterizzata dalla sua posizione e dalle sue velocità, in altre parole, dai valori di  $q_1, q_2, \dots, q_n; p_1, p_2, \dots, p_n$  e si può, di conseguenza, rappresentarlo con un punto nello spazio  $E_{2n}$  a  $2n$  dimensioni. L'estensione in fase relativa a qualsiasi porzione  $R$  di  $E_{2n}$ , che è una nozione analoga a quella di *volume*, è l'integrale

$$\iint \dots \int_R dq_1 dq_2 \dots dq_n dp_1 dp_2 \dots dp_n$$

Se si assegna la posizione del punto rappresentativo al tempo  $t$ , si determina implicitamente, per questo stesso fatto, la sua posizione in qualsiasi altro istante  $t'$ . Se si prende, per il primo punto, successivamente ciascuno di quelli della regione  $R$ , il secondo punto descriverà una nuova regione  $R'$ . Questa ha la stessa estensione in fase della prima: *l'estensione in fase è invariante nel tempo* (su una stessa serie di traiettorie); è un *invariante integrale* nel senso dato da H. Poincaré a questa parola.

Si può operare sulle sole posizioni, o sulle sole velocità, come abbiamo appena fatto sull'insieme delle due; si definisce così un'estensione in configurazione ed un'estensione in velocità.

Secondo la convenzione secondo la quale si applica la legge del grande numeri ad un elemento infinitesimale, si rappresenta il numero di sistemi contenuti (in un dato istante) in una data estensione di fase (cioè il cui punto rappresentativo è in una data regione  $R$  dello spazio  $E_{2n}$ ) dall'integrale

$$\iint \dots \int_R D dq_1 \dots dq_n dp_1 \dots dp_n$$

dove  $D$  è una funzione di  $q$  e  $p$ , la *densità di fase*. La conoscenza del valore di  $D$  in funzione di  $q_1, \dots, q_n; p_1, \dots, p_n$  fornisce la distribuzione assoluta dei sistemi dati tra le loro diverse fasi. In generale interviene solo la distribuzione relativa, proporzionale, e basta studiare, essendo  $N$  il numero totale dei sistemi, il quoziente

$$P = \frac{D}{N}$$

o *coefficiente di probabilità*, essendo la *probabilità di fase* l'integrale

$$\iint \dots \int P dq_1 \dots dq_n dp_1 \dots dp_n$$

Infine, la quantità

$$\eta = \log P$$

è l'*indice di probabilità*.

L'equilibrio medio di un insieme di sistemi come quello che stiamo considerando (o, più in generale, lo stato stazionario) corrisponde ad un *equilibrio statistico*, caratterizzato dal fatto che la distribuzione delle fasi è indipendente dal tempo.

Tutte le quantità che abbiamo definito sopra, probabilità di fase, coefficiente di probabilità, indice di probabilità, che sono invarianti nel tempo su ciascuna traiettoria, sono integrali delle equazioni differenziali del moto dei sistemi. La condizione di equilibrio statistico è che questi integrali non contengano  $t$ .

W. Gibbs ha considerato, in particolare, la distribuzione in cui l'indice di probabilità è una funzione lineare dell'integrale più semplice, l'energia: questa è la *distribuzione canonica*, su cui ha razionalmente basato la Termodinamica. Ha ulteriormente scomposto un insieme canonico di sistemi in parti, ognuna delle quali contiene i sistemi per i quali l'energia è compresa entro determinati limiti. Se questi limiti sono sufficientemente vicini tra loro, si può considerare, nell'intervallo che determinano, l'energia come costante, e si ha la distribuzione *microcanonica*, una sorta di elemento della distribuzione canonica.

La distribuzione non organizzata è l'insieme di tutte le possibili distribuzioni dei sistemi.

La prima nozione di calore ci è data da una sensazione di natura particolare, prodotta dai corpi che tocchiamo o che ci stanno vicino. Queste sensazioni si distribuiscono, secondo la loro intensità, in una sequenza continua, che inizia, per così dire, da un certo zero e si estende in entrambi i versi. Le sensazioni corrispondenti alle due parti di questa sequenza sono qualitativamente diverse; si chiamano sensazioni di *caldo* e di *freddo*. La posizione zero dipende dallo stato termico accidentale delle parti del nostro corpo che ricevono la sensazione. Parallelamente al cambiamento di sensazione di calore prodotta dalla materia, si osservano cambiamenti nelle varie altre proprietà di quest'ultima. Relativamente all'intima natura della causa da cui dipendono queste sensazioni così come queste proprietà, cioè relativamente alla natura stessa del calore, diverse teorie sono state avanzate in tempi diversi. Mettendo da parte le opinioni divergenti di investigatori isolati, si può dire che fino al 1840 circa il calore era considerato una sostanza di natura particolare, come uno dei fluidi *imponderabili*, il cui immagazzinamento in un corpo determinava il suo stato termico.

Daremo alcuni dettagli, sulla storia dello sviluppo della nuova teoria che considera il calore come una forma di energia cinetica, nel Capitolo dedicato alla Termodinamica; questa teoria si basa esclusivamente su due principi, il primo dei quali consiste nel fatto che il calore è una forma di energia, mentre il secondo, almeno in parte, consiste nel fatto che il moto termico è, come abbiamo detto prima, il moto più probabile delle particelle ultime di un corpo, e che le altre forme di energia cinetica tendono a trasformarsi in energia termica.

Una variazione nella provvista di energia termica di un corpo provoca un cambiamento in quasi tutte le sue proprietà; anche a noi è capitato più volte, nei due volumi precedenti, di dire che un gran numero di fenomeni dipendeva dall'energia termica. Possiamo qui fornire, a titolo di esempio, la dipendenza tra la tensione superficiale dei liquidi, la velocità del suono, l'indice di rifrazione, ecc. e lo stato termico della materia. Molti dati relativi a questo argomento sono stati introdotti nella teoria dei gas, in particolare nel Capitolo dedicato alla teoria cinetica dei gas. Non ripeteremo, in generale, in questa parte del nostro Trattato, quanto abbiamo già indicato prima, salvo il caso in cui ci sarà possibile, mediante uno studio più approfondito, generalizzare quanto in precedenza esposto.

I diversi elementi della teoria del calore sono ancora più dipendenti l'uno dall'altro di quelli di altre teorie fisiche, ad esempio quelle della dottrina dell'energia radiante. Ciò vale, in particolare, per quelle parti che necessariamente costituiscono l'inizio dello studio dei fenomeni termici; nel capitolo sulla misura della temperatura, che è la grandezza fondamentale più importante nella teoria del calore, avremo quasi continuamente a che fare con il fenomeno dell'espansione dei corpi per effetto del calore; ma è difficile parlare della dilatazione dei corpi da parte del calore, prima di aver studiato i metodi della termometria. Per evitare questa difficoltà, inizieremo col dare un breve cenno ad alcune nozioni e ad alcuni fatti, peraltro considerati in Fisica elementare. Ne abbiamo già fatti conoscere parecchi nell'Introduzione del nostro Trattato, e più volte li abbiamo menzionati nei Tomi I e II; ne daremo uno studio più approfondito più avanti, nei diversi Capitoli di questo terzo volume.

## 2. Temperatura

Il senso del tatto ci dimostra la possibilità, per uno stesso corpo, dell'esistenza di diversi gradi di riscaldamento, che possiamo rappresentarci come disposti in una sequenza continua. Il grado di riscaldamento di un corpo si chiama *temperatura*. Non è possibile un confronto tra le temperature di due corpi diversi, in base alle sensazioni che proviamo a contatto con questi corpi. Le temperature di due corpi diversi si dicono uguali quando, tramite il contatto reciproco di questi corpi, le loro temperature, cioè i loro gradi di riscaldamento, non cambiano; si suppone qui che i corpi a contatto non agiscano chimicamente l'uno sull'altro. Se così non è, l'eguaglianza delle temperature dei due corpi si manifesta con l'eguaglianza di ciascuno di essi con la temperatura di un terzo corpo. Di due corpi M ed N, senza azione chimica l'uno sull'altro, quello che ha la temperatura più alta, che si raffredda al contatto (o per mescolanza) dei corpi M ed N; l'altro corpo poi si riscalda necessariamente, purché il contatto dei corpi non produca un mutamento di stato in uno di essi o in entrambi i corpi. Quando quest'ultima condizione non è soddisfatta, uno dei due corpi può mantenere la propria temperatura (ad esempio, se si mette un corpo caldo nel ghiaccio a 0° o un corpo molto freddo in acqua a 0°). In questo caso, la variazione di temperatura dell'altro corpo indica quale dei due aveva la temperatura più alta. Vi sono, inoltre, circostanze in cui la miscela dei corpi M e N non ci dice quale di loro sia il più caldo; questo accade quando la temperatura dei due corpi diminuisce per mescolamento (ghiaccio e NaCl). Ma la mescolanza dei corpi M ed N non può produrre, in nessuno dei due, un innalzamento di temperatura, purché questi corpi non agiscano chimicamente l'uno sull'altro.

Uno studio più approfondito del concetto di temperatura può essere trovato nell'interessante opera di E. Mach, *Die Prinzipien der Wärmelehre*, Lipsia, 1896 (pagine 39-57). Esso contiene (a

pagina 41) la seguente definizione: "si deve intendere, per uguali stati calorici di corpi diversi, quelli in cui i corpi non determinano l'uno sull'altro nessuna variazione di volume (a prescindere da pressioni, forze elettriche, ecc.)." Dobbiamo anche citare il notevole lavoro di N. N. Schiller, *Origine e sviluppo della nozione di temperatura, dal punto di vista della teoria della conoscenza*, Kiev, 1899 (in russo), e gli importanti sviluppi a cui anche P. Duhem dedicò questa argomento nel suo libro recente, *La Théorie physique, son objet et son structure*, Parigi, 1906.

P. Langevin ha stabilito con una logica rigorosa la classificazione delle temperature. Il suo metodo è esposto nel lavoro di J. Perrin, *Trattato di chimica fisica, i principi*, Parigi, 1903, p. 60-63; riportiamo qui testualmente le sue considerazioni:

Mostriamo innanzitutto come gli oggetti che non hanno la stessa temperatura di A possono essere classificati inequivocabilmente in due categorie notevoli.

Dire che A cambia sotto l'influenza dell'avvicinarsi dell'oggetto B significa che alcune delle sue proprietà misurabili variano; ad esempio, se è un corpo omogeneo, varia la sua densità, o il suo indice di rifrazione, o la sua pressione se è fluido e racchiuso in un involucro rigido, o la sua viscosità, ecc<sup>1</sup>.

Si possono quindi verificare due casi per ciascuna di queste proprietà.

O questa proprietà varia sempre nello stesso verso, qualunque sia l'oggetto B; per esempio, se A è l'acqua portata alla sua massima densità, si osserverà che l'avvicinarsi di qualsiasi oggetto ha l'effetto di diminuire la densità, quando almeno quell'avvicinamento ha un effetto.

È evidente che questo caso non consente alcuna classificazione di oggetti che non hanno la temperatura di quest'acqua. L'esperienza mostra, inoltre, che un caso del genere è eccezionale<sup>2</sup>.

Oppure, e questo è il caso generale, la proprietà considerata, variando in una certa direzione per alcuni degli oggetti B, varia in senso opposto per gli altri oggetti; per esempio, l'indice di rifrazione di A crescerà in presenza dei primi, diminuirà in presenza dei secondi. Classificheremo insieme gli oggetti che fanno variare questa proprietà nello stesso verso, e insieme quelli che la fanno variare nel verso opposto. Gli oggetti che non hanno la temperatura di A sono quindi divisi in due gruppi.

Ripetiamo lo stesso studio su una nuova proprietà dell'oggetto A, o di qualsiasi altro oggetto avente la stessa temperatura di A; otteniamo, se questa proprietà può variare in due direzioni opposte, una nuova divisione in due gruppi. *L'esperienza prova che si ricade esattamente sugli stessi due gruppi.*

Ad esempio, non accadrà che considerati tre oggetti B, C e D, B e C aumentassero la densità di un corpo A, quando D la diminuirebbe, il che metterebbe B e C nello stesso gruppo, e che allo stesso tempo B da solo facesse aumentare l'indice di rifrazione di A, mentre C e D lo diminuirebbero, il che metterebbe B e C in due gruppi diversi.

La totalità degli oggetti immaginabili in equilibrio è così divisa in tre gruppi, cioè:

Gli oggetti A, A', A'', ... che hanno la temperatura di A, e gli oggetti di temperatura diversa classificati, come detto, in due gruppi  $G_1$ ,  $G_2$ .

Scriviamo sulla stessa riga i nomi degli oggetti A, A', A'', ...; scriviamo sopra questa riga i nomi degli oggetti di uno dei due gruppi precedenti,  $G_1$  per esempio, e sotto quelli di gruppo  $G_2$ . Otteniamo la tabella:

|   |    |       |     |
|---|----|-------|-----|
|   |    | $G_1$ |     |
| A | A' | A''   | ... |
|   |    | $G_2$ |     |

<sup>1</sup>Assumeremo inoltre che avvicinandosi all'oggetto B solo per un tempo sufficientemente breve perché la modifica di A sia piccola, in modo da evitare che una data proprietà subisca una variazione abbastanza grande da diminuire dopo essere cresciuta, il che introdurrebbe un dubbio (una precauzione analoga a quella usata nell'uso di un elettroscopio per riconoscere il segno di elettrificazione).

<sup>2</sup>Come dimostra quanto segue, una tale eccezione sarebbe problematica solo se si verificasse contemporaneamente per ciascuna delle proprietà di ognuno dei corpi aventi la stessa temperatura di A.

Consideriamo ora uno degli oggetti del gruppo  $G_2$ , sia ad esempio B; ripetiamo le operazioni precedenti. Troveremo prima i corpi B', B'', ... in equilibrio termico con B. Poi potremo nuovamente classificare gli altri oggetti in due gruppi e, senza che sia necessario dettagliare ulteriormente, l'esperienza mostrerà che uno di questi gruppi contiene l'intero gruppo  $G_1$ , gli oggetti A, A', A'', ... e una parte  $G'_2$  di  $G_2$ , l'altro gruppo contenente il resto  $G''_2$  degli oggetti che formavano il gruppo  $G_2$ . Si può quindi scrivere la tabella precedente

$$\begin{array}{cccc}
 & & G_1 & \\
 A & A' & A'' & \dots \\
 & & G'_2 & \\
 B & B' & B'' & \dots \\
 & & G''_2 &
 \end{array}$$

In breve, procedendo così passo dopo passo, si può pensare di poter formare, con i nomi di tutti gli oggetti in equilibrio che si possono realizzare, una Tabella di righe orizzontali che abbia le seguenti proprietà:

- a) Due oggetti i cui nomi sono nella stessa riga sono in equilibrio termico;
- b) Due oggetti i cui nomi sono su due righe: diversi non sono in equilibrio termico;
- c) Due oggetti i cui nomi sono in due righe poste ai lati del nome di un terzo oggetto, messi successivamente alla presenza di questo oggetto, gli fanno subire modificazioni che, almeno per certe proprietà, sono di senso inverso;
- d) Due oggetti che hanno il loro nome in due righe poste dalla stessa parte rispetto al nome di un terzo oggetto, posti successivamente alla presenza di questo oggetto, gli fanno sempre subire modificazioni nello stesso verso.

Tutte queste proprietà sarebbero conservate se ruotassimo di  $180^\circ$  la precedente Tabella attorno a una qualsiasi riga orizzontale: c'è un'indeterminazione inutile. Ora, tra gli oggetti rappresentati in questa tabella vi sono il ghiaccio fondente<sup>3</sup> e l'acqua bollente a pressione atmosferica; disporremo la nostra Tabella in modo che la riga dell'acqua bollente sia sopra quella del ghiaccio fondente, il che eliminerà l'indeterminazione. Infine, concorderemo di dire che la temperatura di un oggetto è maggiore di quella di un altro oggetto, se la riga del primo è al di sopra di quella del secondo.

Chiariamo queste considerazioni con un esempio:

L'acqua bollente e il ghiaccio fondente provocano cambiamenti nello stesso verso in un sistema formato da stagno solido e liquido in equilibrio (stagno fondente). Quindi ( $\alpha$ ), la temperatura di fusione dello stagno non è intermedia tra quella del ghiaccio che si scioglie e dell'acqua bollente.

Lo stagno fondente e l'acqua bollente causano cambiamenti nel ghiaccio fondente; quindi ( $\beta$ ), la temperatura di fusione dello stagno è superiore a quella del ghiaccio fondente; secondo il risultato precedente, è quindi anche superiore a quella dell'acqua bollente.

Analogamente ( $\gamma$ ), l'argento fondente è a una temperatura superiore a quella dell'acqua bollente.

Infine ( $\delta$ ), lo stagno fondente e l'acqua bollente provocano modificazioni nello stesso verso su dell'argento fondente; lo stagno fondente ha quindi, come l'acqua bollente, una temperatura inferiore a quella dell'argento fondente.

Tale è lo schema di una delle serie di operazioni che possono permettere di dire, senza timore di contraddizione tratta da un'altra serie di esperimenti, che la temperatura di fusione dell'argento è superiore a quella dello stagno.

Vedremo più avanti che si può dare la seguente definizione della nozione di temperatura maggiore di un'altra: *un corpo A possiede una temperatura maggiore di quella di un corpo*

<sup>3</sup>Espressione errata, con la quale designiamo una miscela di ghiaccio e acqua in equilibrio a pressione atmosferica.

*B, se è possibile con un accorgimento qualunque trasferire calore da A a B, senza che questo trasferimento sia accompagnato da cambiamenti in altri corpi.*

Con un contatto sufficientemente intimo (miscelazione) di due o più corpi, si stabilisce sempre l'uguaglianza delle loro temperature. *Questo è uno dei risultati della tendenza di cui abbiamo parlato verso un moto uniformemente disorganizzato*, in cui il valore medio della forza viva del moto delle molecole, che determina, come ammettiamo, la temperatura, è identico in tutte le parti del sistema. Ciò è particolarmente evidente, quando i corpi M e N sono di natura identica.

Abbiamo classificato la temperatura, nell'Introduzione del nostro lavoro, tra le nozioni della Fisica, che non possono essere chiamate grandezze, nel senso ordinario del termine, e quindi non possono, a rigore, essere misurate. Possiamo solo, in una serie continua di temperature, prendere determinati punti fissi, che ci permettano di costruire una scala di temperatura e utilizzarla per *misurare intervalli di temperatura*. Si usano, come punti fissi, la temperatura dello scioglimento del ghiaccio e la temperatura di ebollizione dell'acqua a una pressione barometrica di 760 millimetri di mercurio, nonché di altre temperature *costanti*.

Richards e Churchill (1899), e successivamente Richard e Wells (1903), hanno indicato tutta una serie di temperature costanti, che possono fungere da punti fissi nella scala delle temperature. Corrispondono a quelli che vengono chiamati gli stati *invarianti* di un sistema di corpi, di cui parleremo alla fine di questo volume. Il punto di fusione, più precisamente il *punto di trasformazione* del solfato di sodio  $Na^2SO^4 + 10H^2O$ , che si trova a  $32,383^\circ$  della scala del termometro a idrogeno (vedi in seguito), presenta un particolare interesse. Considereremo queste ricerche in modo più dettagliato nel Capitolo XIV.

Ciò che si chiama *misura della temperatura* è sostanzialmente solo una determinazione, secondo una scala, dell'intervallo o dello scostamento tra la temperatura misurata ed uno dei punti fondamentali della scala.

La scala stessa è composta da una serie di indicatori posti sia all'interno dell'intervallo di temperatura, limitata dai due punti fondamentali, sia al di fuori di tale intervallo.

Una volta che questi parametri di riferimento sono stati determinati con precisione, chiamiamo *un grado* l'intervallo di temperatura tra due parametri di riferimento vicini.

La questione che si pone ora è di sapere secondo quale metodo debba effettuarsi la distribuzione dei riferimenti, l'insieme dei quali costituisce la scala termometrica.

W. Thomson (Lord Kelvin) ha indicato un metodo rigorosamente scientifico, cioè un metodo puramente razionale, per la costruzione di tale scala; in seguito faremo uno studio dettagliato di questa scala, che ha ricevuto il nome di *scala di temperatura assoluta* di Thomson. Al momento, l'importante per noi è sapere, in primo luogo, che esiste una scala razionale della temperatura, e, in secondo luogo, che si può considerare, entro ampi limiti, la scala del *termometro a idrogeno*, come identica alla scala assoluta Thomson.

Vedremo, nel capitolo successivo, che si può *praticamente realizzare, cioè costruire, una scala di temperatura, partendo dalle leggi dell'irraggiamento*, che sono stati esposte in dettaglio nel volume II.

Ricordiamo come si ottengono i punti fondamentali e gli altri riferimenti intermedi, o meno, della scala di temperatura del termometro ad idrogeno (lasciamo da parte, per il momento, la questione della soluzione pratica di questo problema).

Indichiamo con  $V_1$  il *volume* di una data quantità di idrogeno alla temperatura del ghiaccio in fusione e a una pressione arbitraria  $p$ , e con  $V_2$  il volume della stessa massa di gas alla stessa pressione  $p$ , alla temperatura del vapore dell'acqua bollente a una pressione di 760 millimetri. Sia, inoltre,  $N$  il numero di intervalli uguali di temperatura, in cui si vuole condividere l'intero intervallo compreso tra i punti fondamentali, ai quali corrispondono i volumi  $V_1$  e  $V_2$ . Dividiamo la differenza  $V_2 - V_1$  in  $N$  parti uguali e prendiamo per un grado la variazione di temperatura per la quale il volume di idrogeno scelto aumenta di una di queste parti, rimanendo costante la

pressione  $p$ . Se il volume  $V$  dell'idrogeno è

$$V = V_1 + t \frac{V_2 - V_1}{N} \quad (1.4)$$

possiamo dire che la sua temperatura è di  $t$  gradi superiore (se  $t > 0$ ) o inferiore (se  $t < 0$ ) alla temperatura di fusione del ghiaccio.

Nella scala Celsius,  $N = 100$ ;  $V_1$  e  $V_2$  corrispondono a temperature che conviene prendere pari a  $0^\circ$  e  $100^\circ$ . I corsi di Fisica elementare fanno conoscere la differenza tra le scale di Réaumur e di Fahrenheit e quella di Celsius.

Invece di osservare il volume di una data quantità di idrogeno a pressione costante  $p$ , si preferisce, per certi motivi, osservare le variazioni della *pressione*  $p$  con la temperatura a volume costante  $V$ . Siano  $p_1$  e  $p_2$  le pressioni dell'idrogeno nei due punti fondamentali; se si ha

$$p = p_1 + t \frac{p_2 - p_1}{N} \quad (1.5)$$

la temperatura è  $t$  gradi superiore o inferiore alla temperatura di fusione del ghiaccio.

*Aumenti uguali di volume o di pressione dell'idrogeno ci consentono quindi di determinare punti fissi di temperatura e quindi costruire una scala di temperatura.*

La Commissione Internazionale dei Pesi e delle Misure ha fissato ancora più esattamente come segue, il 15 ottobre 1887 a Parigi, il principio della determinazione della scala di temperatura normale: la pressione iniziale  $p_1$  dell'idrogeno deve essere uguale alla pressione di una colonna di mercurio alta 1 metro ( $1,3518^{atm}$ ), e l'osservazione stessa deve essere effettuata come indica la formula (4,a) cioè a volume costante e non conformemente alla formula (4).

Gli strumenti utilizzati per misurare la temperatura, si chiamano *termometri*; li studieremo nel Capitolo seguente.

È molto interessante sapere se, per estensione della nozione di temperatura, che si presenta come una grandezza caratteristica per un determinato punto di un corpo fisico, si possa parlare, ad esempio, di una *temperatura del vuoto*, o di una grandezza che svolge, per altre forme di energia, lo stesso ruolo della temperatura nel calore.

E. Wiedemann (1888) ha mostrato per primo la possibilità di una tale estensione del concetto di temperatura. Una soluzione della questione è stata data da Planck (1897-1901), che riuscì a introdurre una nuova grandezza, *la temperatura dell'energia radiante*. Egli considera, tra l'altro, il caso di uno stato stazionario di energia radiante nel vuoto, essendo tutti i raggi monocromatici e polarizzato rettilineamente. A partire da considerazioni che appartengono interamente al campo della teoria elettromagnetica della luce, Planck trova che si deve prendere, nel caso considerato, come *temperatura assoluta del vuoto in cui è presente uno stato stazionario di irraggiamento*, una quantità  $T$  definita dalla notevole uguaglianza

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{na} \lg \frac{bn^2}{c^2 K} \quad (1.6)$$

Qui  $n$  indica il numero di vibrazioni dei raggi dati,  $c$  la velocità della luce,  $K$  l'intensità dell'energia radiante,  $a$  e  $b$  due *costanti universali*, aventi per dimensioni la prima, tempo per grado di temperatura, la seconda, lavoro per tempo. Planck ha dapprima trovato, nel sistema centimetro, grammo, secondo, grado di Celsius,

$$\begin{cases} a = 0,4818 \cdot 10^{-10} s^\circ C \\ b = 6,885 \cdot 10^{-27} erg s \end{cases} \quad (1.7)$$

Utilizzando queste due costanti universali, la velocità della luce  $c$  e la costante di gravitazione, Planck ha costruito un *sistema naturale di unità di misura*, assolutamente indipendente dalle

dimensioni e dalle proprietà dei corpi (campione di lunghezza) o qualsiasi sostanza (acqua). In un lavoro di più recente (1901), Planck ha trovato i valori più esatti:

$$\begin{cases} b &= 6,55 \cdot 10^{-27} \text{ erg s} \\ k = \frac{b}{a} &= 1,346 \cdot 10^{-16} \text{ erg } ^\circ\text{C}^{-1} \end{cases} \quad (1.8)$$

Finora abbiamo ipotizzato che qualsiasi scala di temperatura che costruiamo è destinata a misurare la temperatura di un qualsiasi corpo. Si può però procedere diversamente e costruire in modo ben determinato per ogni corpo (sostanza) una speciale scala di temperature, adatta a questo solo. Le temperature corrispondenti a queste scale si chiamano *temperature ridotte*. Ci si serve, come punto di partenza per ogni corpo, della sua temperatura critica, che è presa uguale a *uno*. Supponiamo questa temperatura critica uguale a  $T$ , nella scala assoluta; la temperatura ridotta  $m$ , corrispondente alla temperatura assoluta  $T$ , è allora

$$m = \frac{T}{T_c} \quad (1.9)$$

Quando le temperature di diverse sostanze sono uguali nel senso ordinario del termine, le loro temperature ridotte sono evidentemente disuguali. Vedremo nel capitolo XIII il significato di queste temperature ridotte.

### 3. Coefficienti termometrici

Tutte le proprietà di un corpo (sostanza) cambiano generalmente con la temperatura di questo corpo; in altre parole, tutte le possibili proprietà fisiche con cui abbiamo a che fare sono funzioni della temperatura  $t$ . Ma la temperatura da sola non determina lo stato di un corpo, che, come abbiamo visto nell'Introduzione, il più delle volte può essere caratterizzato da due grandezze. Supponiamo che una di queste due grandezze sia la temperatura  $t$  e denotiamo l'altra con  $x$ . Sia  $z$  una certa grandezza fisica, che è una *funzione di stato*, cioè che varia contemporaneamente allo stato del corpo. Abbiamo, nel caso generale.

$$z = f(t, x) \quad (1.10)$$

Supponiamo che  $t$  vari, mentre  $x$  rimane costante, e siano  $z_0, z_1, z_2$  valori particolari di  $z$  corrispondenti a  $t = 0^\circ, t_1^\circ, t_2^\circ$ , di modo che

$$z_0 = f(0, x) \quad z_1 = f(t_1, x) \quad z_2 = f(t_2, x)$$

sia  $t_2 > t_1$ . In forma generale, la grandezza

$$\alpha_{1,2} = \frac{1}{z_0} \cdot \frac{z_2 - z_1}{t_2 - t_1} \quad (1.11)$$

ovvero il rapporto tra la variazione media della grandezza  $z$ , per un aumento di temperatura di  $1^\circ$  nell'intervallo tra  $t_1^\circ$  e  $t_2^\circ$ , al valore di tale grandezza a  $0^\circ$ , è detto *coefficiente termometrico medio* della quantità  $z$  tra le temperature  $t_1^\circ$  e  $t_2^\circ$ , per  $x = \text{cost}$ . La condizione  $x = \text{cost}$  molto spesso ritorna in pratica alla condizione  $p = \text{cost}$ , cioè osserviamo l'influenza della temperatura su una sostanza che è sottoposta a una *pressione costante*. Esistono numerose eccezioni, in particolare per quanto riguarda i corpi allo stato gassoso, per i quali il volume  $v$ , ad esempio, può svolgere il ruolo della grandezza  $x$ .

Supponendo  $t_1 = 0^\circ$  e  $t_2 = t$ , otteniamo per il coefficiente termometrico medio tra  $0^\circ$  e  $t^\circ$

$$\alpha_{0,t} = \frac{1}{z_0} \cdot \frac{z - z_0}{t} \quad (1.12)$$



Se, nella (6),  $t_1 = t$  e  $t_2 = t + \Delta t$ ,  $z_1 = z$  e  $z_2 = z + \Delta z$ , abbiamo il coefficiente termometrico medio tra le temperature  $t$  e  $t + \Delta t$ , che è uguale a

$$\frac{1}{z_0} \cdot \frac{\Delta z}{\Delta t}$$

il limite di questa grandezza, cioè

$$\alpha = \frac{1}{z_0} \left( \frac{dz}{dt} \right)_{x=cost} \quad (1.13)$$

si chiama il coefficiente termometrico della grandezza  $z$  alla temperatura  $t$  e con la condizione  $x = cost$ . Quando non si possono avere dubbi riguardo alla grandezza  $z$ , che rimane costante al variare della temperatura, si scrive semplicemente

$$\alpha = \frac{1}{z_0} \cdot \frac{\partial z}{\partial t} \quad (1.14)$$

Si sa che, nel caso generale,

$$\alpha = \varphi(t, x) \quad (1.15)$$

cioè che  $\alpha$  dipende dalla temperatura  $t$  e dalla grandezza  $x$ , o che  $\alpha$  è pure una certa funzione di stato.

Quando  $\alpha$  non dipende da  $t$ , la (8) dà

$$z = \alpha t z_0 + C$$

ma  $z = z_0$  per  $t = 0$ , di conseguenza  $C = z_0$  e si ha

$$z = z_0 (1 + \alpha t) \quad (1.16)$$

Quando  $z$  può essere messo in funzione di  $t$  mediante una serie

$$z = z_0 (1 + At + Bt^2 + Ct^3 + \dots) \quad (1.17)$$

dove i coefficienti  $A, B, C, \dots$  sono, per esempio, determinati empiricamente, la (8) dà

$$\alpha = A + 2Bt + 3Ct^2 + \dots \quad (1.18)$$

Inversamente, se il coefficiente termometrico è espresso in forma di una serie

$$\alpha = \alpha_0 + \alpha_1 t + \alpha_2 t^2 + \dots \quad (1.19)$$

l'espressione ricavata dalla (8) per  $\partial z / \partial t$  dà l'incremento  $z_2 - z_1$  della grandezza  $z$ , quando si passa da  $t_1^\circ$  a  $t_2^\circ$ , nella forma

$$z_2 - z_1 = z_0 \int_{t_1}^{t_2} \alpha dt = z_0 \left[ \alpha_0 (t_2 - t_1) + \frac{\alpha_1}{2} (t_2^2 - t_1^2) + \frac{\alpha_2}{3} (t_2^3 - t_1^3) + \dots \right] \quad (1.20)$$

Se  $t_1 = 0$ ,  $t_2 = t$ , si ha  $z_1 = z_0$  e per  $z = z_2$

$$z = z_0 \left( 1 + \alpha_0 t + \frac{1}{2} \alpha_1 t^2 + \frac{1}{3} \alpha_2 t^3 + \dots \right) \quad (1.21)$$

che segue immediatamente anche dal confronto della (10) e (11). Va da sé che gli stessi coefficienti termometrici possiedono generalmente, come funzione della temperatura, determinati coefficienti

termometrici. Così, ad esempio, il coefficiente termometrico della grandezza  $\alpha$ , (11) e (12), è uguale a  $\alpha_1/\alpha_0$  o  $2B/A$ .

Invece della grandezza (8), si considera talvolta la grandezza

$$\alpha' = \frac{1}{z} \cdot \frac{\partial z}{\partial t} \quad (1.22)$$

Consideriamo qualche caso particolare.

I. Sia  $z = l$ , con  $l$  una delle dimensioni lineari del corpo e sia  $x = p$ , in modo che la variazione di temperatura avvenga a pressione esterna costante; la grandezza

$$\alpha = \frac{1}{l_0} \cdot \frac{\partial l}{\partial t} \quad (1.23)$$

si chiama il *coefficiente di dilatazione lineare del corpo* o più precisamente della sostanza di cui il corpo è composto. Abbiamo, per  $\alpha = cost$ , si veda la (9),

$$l = l_0 (1 + \alpha t) \quad (1.24)$$

II. Sia  $z = v$ , cioè supponiamo  $z$  uguale al volume della quantità di sostanza data, e sia ancora  $x = p$ . La grandezza

$$\alpha = \frac{1}{v_0} \cdot \frac{\partial v}{\partial t} \quad (1.25)$$

si chiama il coefficiente di dilatazione della sostanza (per esempio, coefficiente di dilatazione dell'acqua, del mercurio, del rame). Per  $\alpha = cost$ , abbiamo

$$v = v_0 (1 + \alpha t) \quad (1.26)$$

Se si indica la (16) con  $\alpha_l$ , la (18) con  $\alpha_v$ , si ha approssimativamente per i corpi isotropi, come mostrato nella Fisica elementare,

$$\alpha_v = 3\alpha_l \quad (1.27)$$

Ricavando la quantità  $\alpha$  della formula (16) o (18), abbiamo preso il pressione  $p$  per la grandezza  $x$  che deve rimanere costante al variare della temperatura. Queste formule restano comunque valide per corpi allo stato solido o liquido, a causa della loro bassa comprimibilità e anche se  $p$  non è completamente costante.

III. Sia  $z = p$ , cioè supponiamo  $z$  uguale alla pressione alla quale il corpo si trova. La grandezza

$$\alpha = \frac{1}{p_0} \cdot \frac{\partial p}{\partial t} \quad (1.28)$$

è allora il *coefficiente termometrico di pressione*, che dipende evidentemente dalla scelta della grandezza  $x$ , che deve rimanere costante al variare della temperatura. La grandezza (21) è di particolare interesse per i corpi allo stato gassoso, quando si prende per  $x$  il volume  $v$ , cioè quando il riscaldamento del gas avviene a *volume costante*.

Introdurremo per i corpi gassosi, invece della (18) e (21), le notazioni simboliche

$$\begin{cases} \alpha_v &= \frac{1}{v_0} \left( \frac{dv}{dt} \right)_p \\ \alpha_p &= \frac{1}{p_0} \left( \frac{dp}{dt} \right)_v \end{cases} \quad (1.29)$$

dove l'indice delle derivate indica la grandezza che rimane costante durante il riscaldamento. La quantità  $\alpha_p$  è talvolta erroneamente chiamata *coefficiente di dilatazione del gas a volume*

costante; la denominazione esatta è *coefficiente termometrico di pressione a volume costante*, e converremo di abbreviarlo chiamandolo *coefficiente termometrico di pressione*.

Per i gas perfetti che seguono rigorosamente le leggi di Boyle-Mariotte e di Gay-Lussac, abbiamo

$$\alpha_v = \alpha_p \quad (1.30)$$

Si è visto infatti che l'equazione di stato di questi gas era

$$pv = RT = R(273 + t)$$

dove  $R$  è una grandezza costante per una quantità determinata di un gas perfetto dato. Questa equazione dà

$$v_0 = \frac{273R}{p} \quad p_0 = \frac{273R}{v} \\ \left(\frac{dv}{dt}\right)_p = \frac{R}{p} \quad \left(\frac{dp}{dt}\right)_v = \frac{R}{v}$$

Portando questi valori nella (23), troviamo

$$\alpha_v = \alpha_p = \frac{1}{273} \quad (1.31)$$

Scegliendo l'idrogeno come corpo che da utilizzare per la costruzione della scala di temperatura, ammettiamo che, entro i limiti determinati, cioè per pressioni non molto elevate e per temperature non molto basse, l'idrogeno ha approssimativamente le proprietà di un gas perfetto. Per l'idrogeno, infatti,  $\alpha_p$  è quasi un numero costante, ma è maggiore di  $\alpha_v$  (per gli altri gas,  $\alpha_v > \alpha_p$ ), e abbiamo visto prima che la Commissione internazionale dei pesi e delle misure ha deciso che la costruzione della scala normale delle temperature si effettuerà osservando la variazione della pressione dell'idrogeno, riscaldato a volume costante. Ciò corrisponde anche all'ipotesi particolare che *si ha precisamente  $\alpha_p = \text{cost}$  per l'idrogeno*.

#### 4. Alcune definizioni preliminari

L'*unità di quantità di calore*, cioè l'unità di energia termica, può essere scelta in vari modi. Abbiamo già parlato all'inizio dell'unità meccanica di calore, equivalente all'unità di lavoro e corrispondente ad un aumento della forza viva del movimento delle particelle ultime di una unità. Così, ad esempio, l'erg, il mega erg e il joule sono unità di quantità di calore. Se la quantità di calore  $Q$  è espressa in unità meccaniche, e se  $R$  è il lavoro equivalente all'energia termica  $Q$ , abbiamo l'uguaglianza numerica

$$Q = R \quad (1.32)$$

Quando  $Q$  è espresso con altre unità, si ha

$$Q = AR = \frac{1}{E}R \quad (1.33)$$

dove  $E$  è l'equivalente meccanico del calore,  $A$  l'equivalente termico del lavoro.

Senza entrare qui nel dettaglio, chiameremo *piccola caloria* la quantità di calore necessaria per far variare da  $0^\circ$  a  $1^\circ$  la temperatura di 1 grammo di acqua pura. Daremo una definizione più precisa di questa grandezza nello studio della questione della capacità calorica dell'acqua. La *grande caloria* vale 1000 piccole calorie.

Riteniamo superfluo introdurre qui entrambi i termini: *capacità calorica* e *calore specifico*. Parleremo della capacità calorica di un corpo determinato, o di un insieme di corpi diversi riscaldati come un tutto, e di capacità calorica di una determinata sostanza, che talvolta si chiama calore specifico e che è uguale alla capacità calorica di un corpo formato da questa sostanza, che possiede l'unità di peso.

Se, per riscaldare un corpo da  $t_1^\circ$  e  $t_2^\circ$  servono  $Q$  unità di calore, la grandezza

$$c = \frac{Q}{t_2 - t_1} \quad (1.34)$$

si chiama la *capacità calorica media del corpo*, nell'intervallo compreso tra le temperature  $t_1^\circ$  e  $t_2^\circ$ . Ponendo  $t_1 = t$ ,  $t_2 = t + \Delta t$  e sostituendo  $Q$  con  $\Delta Q$ , abbiamo al limite

$$c = \frac{dQ}{dt} \quad (1.35)$$

$$dQ = c dt \quad (1.36)$$

$c$  si chiama la *capacità calorica del corpo alla temperatura  $t$* .

Per portare la temperatura di un corpo da  $t_1^\circ$  a  $t_2^\circ$ , serve una quantità di calore

$$Q = \int_{t_1}^{t_2} c dt \quad (1.37)$$

Se  $C$  è la capacità calorica di un corpo omogeneo,  $p$  il suo peso,  $c$  la capacità calorica della sostanza di cui è formato, si ha

$$C = cp \quad (1.38)$$

Quando il corpo è composto e quando le grandezze  $p_i$  e  $c_i$  si riferiscono a una delle sue parti omogenee, si ha

$$C = \sum p_i c_i \quad (1.39)$$

La quantità di calore  $Q$  necessaria per riscaldare il corpo, e di conseguenza anche la capacità calorica del corpo, dipendono dalle condizioni in cui avviene il riscaldamento. L'indicazione dell'aumento della temperatura, per esempio l'aumento da  $t^\circ$  a  $(t + 1)^\circ$ , non è sufficiente a definire il cambiamento di stato a cui è sottoposto il corpo, perché, come abbiamo visto, lo stato di un corpo è generalmente determinato da due grandezze, una delle quali può essere la temperatura  $t$  e l'altra una grandezza qualsiasi  $x$ , che può variare indipendentemente da  $t$ . La quantità  $Q$  dipende dalle variazioni delle grandezze  $t$  e  $x$ , e, quindi, la capacità termica dipende anche da come  $x$  varia durante il riscaldamento. Particolarizzando, possiamo avere  $p = \text{cost}$  o  $v = \text{cost}$ , in modo che la capacità termica  $c_p$  a pressione costante e la capacità termica  $c_v$  a volume costante appaiano ancora come casi speciali. Quando si parla delle capacità termiche dei corpi solidi o liquidi, si intende quasi sempre la grandezza  $c_p$ .

Abbiamo già reso note nel volume I alcune proprietà delle capacità termiche  $c_v$  e  $c_p$  dei gas. Abbiamo introdotto, tra l'altro, la formula  $c_p - c_v = AR$  e introdotto la quantità  $k = c_p/c_v$ , che si trova, ad esempio, nella formula per la velocità del suono nei gas.

La definizione dei *calori latenti* di fusione e vaporizzazione è data in Fisica elementare.

Il passaggio dei corpi dallo stato solido allo stato liquido è talvolta accompagnato da un improvviso cambiamento di volume, per cui un dato peso di una sostanza ha alla stessa temperatura (temperatura di fusione), allo stato solido e liquido, volumi diversi. A questo proposito, sono particolarmente degni di nota il ghiaccio e l'acqua; quest'ultima si espande mentre congela. Se si indica con  $v_g$  e con  $v_c$  i rispettivi volumi a parità di peso di ghiaccio e acqua a  $0^\circ$ , si ha, secondo le ricerche più recenti,

$$\begin{cases} v_c &= 0,9167v_g \\ v_g &= 1,0909v_c \end{cases} \quad (1.40)$$

L'aumento di volume dell'acqua nel processo di congelamento è di circa il 9,1%.

Il calore essendo una forma di energia può essere ottenuto solo a spese di una provvista già esistente di un'altra forma di energia, e d'altra parte può scomparire solo trasformandosi in un'altra forma di energia. Il corpo che perde così parte della sua scorta di energia termica compie un certo lavoro.

L'espressione *sorgente di calore* non è completamente definita. A rigor di termini, qualsiasi sorgente di calore deve essere una riserva di qualche altra forma di energia, energia di movimento, energia chimica, energia elettrostatica (scarica), ecc. Si conviene tuttavia, di chiamare a volte le fonti del calore i *fenomeni* che accompagnano la trasformazione in energia termica di un'altra forma di energia o che contribuiscono a tale trasformazione; è così che si considerano come sorgenti di calore: la combustione, l'attrito, l'urto, ecc., sebbene la vera sorgente di calore sia nel primo caso l'energia chimica, nel secondo e nel terzo l'energia di moto.

L'energia radiante può pure essere una sorgente di energia termica, quando la superficie del corpo è in grado di assorbire l'energia radiante che cade su di essa.

Il movimento delle molecole della materia si trasmette all'etere da cui queste molecole sono circondate; per questo l'energia termica tende costantemente a trasformarsi in energia radiante.

Abbiamo studiato nel volume II la trasformazione dell'energia radiante in energia termica. Considereremo in seguito la trasformazione inversa dell'energia termica in energia radiante. Nei fenomeni di trasformazione delle diverse forme di energia in energia termica e viceversa, entra in gioco la tendenza del movimento organizzato delle molecole della materia a mutarsi in movimento uniformemente disorganizzato, e svolge, come abbiamo già detto sopra, un ruolo importante. La tendenza dell'energia termica a trasformarsi in energia radiante non è in contraddizione con la precedente, poiché il risultato finale di questa trasformazione è una distribuzione uniforme di tutta l'energia contenuta nell'universo accessibile alla nostra osservazione, in tutte le parti di questo universo.

Non riteniamo superfluo ricordare che non introdurremo affatto il termine *calore radiante*, per osservare una rigorosa esattezza e per essere completamente in accordo con il modo di esposizione che abbiamo adottato; il calore radiante non è altro che energia radiante infrarossa, che abbiamo studiato in dettaglio nel volume II. È deplorabile che, anche in recentissimi Trattati di Fisica, si trovi un capitolo sul calore radiante, nella parte dedicata allo studio dell'energia termica. Ci siamo già sufficientemente spiegati su questa questione nel nostro volume precedente.



## 2 Termometria

### 1. Problema della termometria

Nel capitolo precedente abbiamo introdotto le nozioni di temperatura e scala di temperatura. Abbiamo detto che esiste una scala puramente razionale di W. Thomson che può essere chiamata assoluta, e che la scala normale del termometro a idrogeno non differisce in modo significativo da essa. Sarebbe quindi naturale rapportare tutti i fenomeni calorici alla scala assoluta ed effettuare tutte le misure di temperatura con il termometro a idrogeno. Ma, come vedremo più avanti, la costruzione del termometro a idrogeno è così complicata che può essere usata solo in casi eccezionali; così si sono costruiti, per le misure ordinarie delle temperature, strumenti più comodi e più semplici, che ci consentono di determinare, in ogni caso, la temperatura che indicherebbe il termometro a idrogeno, se fosse possibile utilizzarlo nelle circostanze date.

Il problema della *termometria* consiste nella costruzione di strumenti rispondenti a questo scopo (termometri), nello studio attento sotto tutti i punti di vista delle proprietà di questi strumenti, nella determinazione delle condizioni che è necessario osservare nel loro utilizzo, nonché dei metodi di calcolo che consentono di passare dalle indicazioni dello strumento a quelle del termometro a idrogeno, o, in altre parole, di *apportare correzioni alle letture effettuate direttamente*.

La costruzione dei termometri si basa su quanto segue. Supponiamo che  $S$  sia una grandezza fisica che, in determinate condizioni, si presenti come una determinata funzione della temperatura  $T$ , così che si può porre

$$S = F(t) \quad (2.1)$$

Supponiamo inoltre che sia possibile misurare la grandezza  $S$  in diverse condizioni di temperatura, e siano  $S_0$  e  $S_{100}$  i suoi valori numerici a  $0^\circ$  e a  $100^\circ$ ; supponiamo infine che la nostra grandezza abbia il valore  $S$  alla temperatura  $T$  che vogliamo determinare, e sia

$$S = S_0 + t \frac{S_{100} - S_0}{100} \quad (2.2)$$

Chiameremo quindi la grandezza  $t$  la temperatura indicata dal termometro, la cui costruzione si basa sull'osservazione della grandezza  $S$  nelle condizioni date. Ponendo  $t = 0, 1, 2, 3, \dots, 99, 100$ , otterremo una scala di temperature, che coinciderà con la scala normale a  $0^\circ$  e a  $100^\circ$ .

Le altre suddivisioni della scala non coincidono, in generale, con quelle della scala normale, cioè che la temperatura

$$t = 100 \frac{S - S_0}{S_{100} - S_0} \quad (2.3)$$

letta sul nostro strumento non coincide con la temperatura vera, che indicherebbe nelle stesse condizioni il termometro a idrogeno secondo le formule

$$p = p_0 + T \frac{p_{100} - p_0}{100} \quad (2.4)$$

$$T = 100 \frac{p - p_0}{p_{100} - p_0} \quad (2.5)$$

dove  $p_0, p_{100}$  e  $p$  indicano le pressioni di una quantità data di idrogeno a volume costante a  $0^\circ$  e a  $100^\circ$  e alla temperatura misurata.

$$\eta = T - t \quad (2.6)$$

rappresenta la correzione, cioè la quantità che si deve aggiungere all'indicazione del termometro, per ottenere la temperatura reale  $T$  secondo la scala normale, la quale, per temperature che non sono troppo basse, coincide con la scala assoluta, nei limiti degli errori di osservazione ( $0,001^\circ$ ).

La correzione  $\eta$  è nulla a  $0^\circ$  e a  $100^\circ$ ; essa raggiunge, in generale, il suo massimo valore, per una certa temperatura compresa tra  $40^\circ$  e  $60^\circ$ .

Se  $S$  è una funzione lineare della temperatura vera  $T$ , si ha  $\eta = 0$  a tutte le temperature. Ma finora non si è trovata una grandezza  $S$  che possieda tale proprietà. Dobbiamo dire, rispetto alla tensione  $p$  dell'idrogeno a volume costante, che essa differisce molto poco da una funzione lineare della temperatura misurata sulla scala assoluta di Thomson, che ci dà il diritto di considerare le temperature normali  $T$ , calcolate con la formula (5), come identiche alle temperature della scala assoluta, almeno entro certi limiti.

Costruendo un termometro, possiamo scegliere a piacimento la grandezza  $S$ , nonché il corpo su cui osserveremo le variazioni di  $S$ . Questa grandezza  $S$  può, ad esempio, essere una lunghezza, un volume, una pressione, una densità, la grandezza della curvatura o della rotazione nel cambiamento di forma geometrica di un corpo, una resistenza elettrica, una forza termoelettromotrice, ecc. Il corpo stesso può essere allo stato gassoso, liquido o solido. Molto spesso si osservano i cambiamenti di volume e di solito si sceglie come corpo (sostanza) il mercurio.

La costruzione del termometro a idrogeno è, come vedremo più avanti, così complicata che non è possibile, per la determinazione delle correzioni  $\eta = T - t$ , confrontare le indicazioni di un buon termometro ordinario, destinato a compiere osservazioni esatte, con il termometro a idrogeno. Invece di fare così, si confronta il termometro studiato con quello chiamato *termometro normale*, che deve trovarsi in ogni laboratorio di fisica. I termometri normali sono tali che si conoscono con sufficiente accuratezza le loro correzioni  $\eta$ . Esistono due metodi per costruire un termometro normale e determinarne le correzioni  $\eta$ :

1. Le correzioni  $\eta$  sono determinate sperimentalmente, cioè confrontando le indicazioni del termometro normale con quelle del termometro a idrogeno, direttamente o tramite una serie di termometri, il primo dei quali è stato confrontato con il termometro a idrogeno.

2. Il termometro è costruito secondo regole ben definite, la cui rigorosa osservazione permette di essere certi che le correzioni  $\eta$  hanno, alle diverse temperature  $t$ , valori ben noti e determinati una volta per tutte. Ai normali termometri di questo tipo appartengono i termometri a mercurio, costruiti con alcuni tipi di vetro ben definiti, come, ad esempio, quello che viene chiamato vetro duro francese, o il vetro di Jena da  $16^m$  o  $59^m$ .

La scelta della grandezza  $S$  così come del corpo, su cui si devono osservare le variazioni di tale grandezza, e la scelta della stessa modalità di costruzione del termometro sono determinate dagli speciali scopi per i quali l'apparecchio deve essere utilizzato, nonché dalle circostanze in cui deve essere utilizzato.

Una delle proprietà, la cui realizzazione è quasi sempre auspicabile, è la sensibilità del termometro; da questo punto di vista, deve soddisfare le due seguenti condizioni: deve indicare piccoli cambiamenti di temperatura (abbassandosi ad esempio fino a  $0^\circ,005$ ), e deve prendere rapidamente la temperatura che si vuole misurare. Un riassunto della storia della termometria si può trovare nel lavoro di E. Mach già citato in precedenza: *Die Prinzipien der Wärmelehre* (pagg. da 2 a 38 e pp. da 58 a 64).

## 2. Termometro a gas

Il termometro a gas è costituito da un serbatoio in vetro, porcellana o metallo, di forma sferica o cilindrica, che si riempie con uno specifico gas secco. Questo serbatoio può essere posto nel ghiaccio fondente ( $0^\circ$ ), nel vapore acqueo bollente (circa  $100^\circ$ ), così come nello spazio o nel



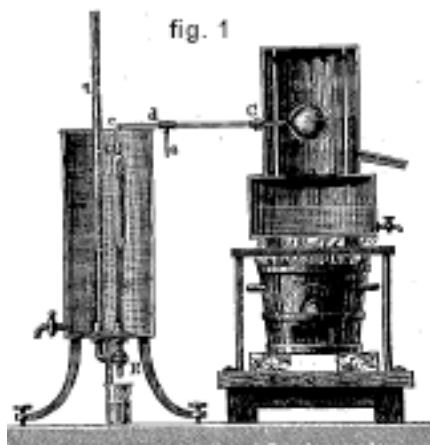
mezzo di cui si vuole determinare la temperatura  $t$ . A seconda della natura del gas, esistono termometri ad aria, idrogeno, azoto, ecc. Utilizzando un apposito manometro si misurano le pressioni  $p_0$ ,  $p_{100}$  e  $p$  del gas alle temperature  $0^\circ$ ,  $100^\circ$  e  $t$ , rimanendo il volume del gas quasi del tutto costante.

I vantaggi dei termometri a gas, oltre ai particolari vantaggi sopra citati del termometro ad idrogeno, consistono innanzitutto nel fatto che i gas subiscono grandi variazioni di volume per piccoli cambiamenti di temperatura, e, di conseguenza, grandi variazioni di pressione, se ci si oppone alla loro dilatazione. Quest'ultima è circa da 100 a 400 volte più grande di quella dei corpi solidi, 150 volte maggiore di quella del vetro e 20 volte di quella del mercurio. Questo è il motivo per cui la dilatazione del serbatoio, in un riscaldamento, influenza relativamente poco le indicazioni del termometro. Inoltre, il termometro a gas è comodo dalle temperature più basse a quelle più alte, soprattutto se riempito con idrogeno.

Il termometro a gas è costruito esattamente come l'apparecchio che serve alla misura dei coefficienti di dilatazione  $\alpha_v$  e di pressione  $\alpha_p$ . Si determinano, come vedremo, i due coefficienti  $\alpha_v$  e  $\alpha_p$  secondo due metodi diversi: nel primo si osserva la dilatazione del gas a pressione quasi costante; nel secondo si osserva la pressione del gas a volume pressoché costante. Si può, quindi, seguire anche due metodi nella misura delle temperature con questo strumento. Tuttavia, in pratica, si preferisce il secondo metodo, ovvero si osservano le variazioni di pressione del gas.

Faremo riferimento, per quanto riguarda le particolarità di questo strumento, al capitolo III, e ci limiteremo qui a descrivere alcune altre forme usuali del termometro a gas.

La figura 1 mostra il termometro a gas di Regnault. Esso si compone di un recipiente di vetro di forma sferica, che comunica attraverso un tubo  $Cdc$  con un manometro a mercurio  $nssq$ . Quest'ultimo viene fissato su un'asse verticale o posto in un contenitore contenente acqua; comprende due tubi paralleli, nei quali è presente il mercurio, che può scorrere tramite la valvola a tre vie R. Nella parte superiore del tubo  $sn$  c'è un tratto orizzontale. Vengono utilizzati speciali termometri per determinare la temperatura delle diverse parti del manometro.



la sfera viene riempita con gas molto secco attraverso il tubo  $a$ , collegato ad una serie di tubi essiccatori e ad una pompa, che permette di introdurre o rimuovere il gas in tempi diversi dalla sfera. Il metodo di osservazione si comprende da quanto detto. Prima si circonda la palla con ghiaccio fondente, si porta il livello di mercurio fino alla tacca  $n$  nel ramo  $sn$ , aggiungendo o facendo defluire del mercurio, e poi si determina la pressione  $H$  del gas. A tale scopo, si annota la pressione barometrica, a cui si aggiunge o si sottrae la piccola differenza delle altezze del mercurio nei due rami.

Il serbatoio viene quindi posto nello spazio di cui si vuole misurare la temperatura  $x$  e, aggiungendo mercurio, si riporta il livello di quest'ultimo alla linea di riferimento  $n$ . Supponiamo che la pressione barometrica sia, in questo caso,  $H'$ ; indichiamo con  $h$  la differenza dei livelli di

mercurio nei tubi  $q$  e  $sn$ , cioè la distanza verticale tra il tratto  $n$  e la superficie mercurio in  $q$ . La pressione  $H_1$ , alla quale il gas si trova alla temperatura  $x$  cercata, è  $H_1 = H' + h$ .

Trascurando dapprima tutte le correzioni e supponendo che il gas possieda un coefficiente di pressione  $\alpha_p$  costante, otteniamo

$$H_1 = H (1 + \alpha_p x) \quad (2.7)$$

da cui si ricava

$$x = \frac{H_1 - H}{H \alpha_p} \quad (2.8)$$

la relazione (4) dà la stessa espressione per  $p_0 = H$ ,  $p = H_1$ ,  $T = x$  e inoltre  $p_{100} = p_0 (1 + 100\alpha_p)$ ; si ha quindi

$$\frac{p_{100} - p_0}{100} = p_0 \alpha_p = H \alpha_p$$

Si presume che il coefficiente  $\alpha_p$  sia noto per il gas dato; vedremo che lo si determina utilizzando la stessa formula (7), prendendo invece di  $x$  la temperatura di  $100^\circ$  o una temperatura vicina e nota posseduta dal vapore di acqua bollente, in cui è posto il serbatoio.

La formula (8) fornisce solo un'approssimazione molto grossolana della vera temperatura ricercata, e questo per tre motivi:

1. Il volume del serbatoio cambia nel riscaldamento, per cui il volume del gas, che lo riempie, non è costante.
2. Il gas, che si trova nello spazio dannoso  $Cdn$ , non subisce lo stesso riscaldamento di quello del serbatoio.
3. Il coefficiente  $\alpha_p$  può essere considerato sufficientemente costante solo per il termometro a idrogeno.

Trascurando la terza circostanza, possiamo stabilire un'equazione per la determinazione di  $x$ . Siano  $V$  il volume della sfera e del tubo fino al punto  $n$  a  $0^\circ$ ,  $\gamma$  il coefficiente di dilatazione della sostanza del serbatoio,  $v$  il volume dello spazio dannoso,  $\gamma_1$  il coefficiente di dilatazione del vetro di cui è fatta la parte  $Cdn$ ,  $t$  la temperatura dello spazio dannoso nel primo esperimento (quando il serbatoio è nel ghiaccio),  $t_1$  la temperatura nel secondo. Nella prima esperienza, il gas occupa il volume  $V + v(1 + \gamma_1 t)$ ; se tutto il gas si trovasse a  $0^\circ$ , avrebbe, alla pressione  $H$ , un volume

$$V + v \frac{1 + \gamma_1 t}{1 + \alpha_p t}$$

Nella seconda esperienza, il volume del gas è uguale a  $V(1 + \gamma x) + v(1 + \gamma_1 t_1)$ ; se tutto il gas si trovasse a  $0^\circ$ , avrebbe, alla pressione  $H_1$ , un volume

$$V \frac{1 + \gamma x}{1 + \alpha_p t} + v \frac{1 + \gamma_1 t_1}{1 + \alpha_p t_1}$$

I due volumi alle pressioni  $H$  e  $H_1$  si riferiscono alla stessa temperatura di  $0^\circ$ , e si ha, di conseguenza, dalla legge di Boyle,

$$\left[ V + v \frac{1 + \gamma_1 t}{1 + \alpha_p t} \right] H = \left[ V \frac{1 + \gamma x}{1 + \alpha_p x} + v \frac{1 + \gamma_1 t_1}{1 + \alpha_p t_1} \right] H_1 \quad (2.9)$$

Si ricava da questa formula la temperatura cercata  $x$ .

Introduciamo, per brevità, la grandezza

$$\sigma = \frac{v}{V} \left[ H_1 \frac{1 + \gamma_1 t_1}{1 + \alpha_p t_1} - H \frac{1 + \gamma_1 t}{1 + \alpha_p t} \right]$$

abbiamo allora

$$x = \frac{H_1 - H + \sigma}{\alpha_p (H - \sigma) - H_1 \gamma} \quad (2.10)$$

Se il recipiente è di vetro,  $\gamma_1$  in  $\sigma$  è uguale a  $\gamma$ . La formula (10) si cambia nella formula (8), quando si trascura lo spazio dannoso  $v$  ( $\sigma = 0$ ) e la dilatazione del recipiente ( $\gamma = 0$ ).

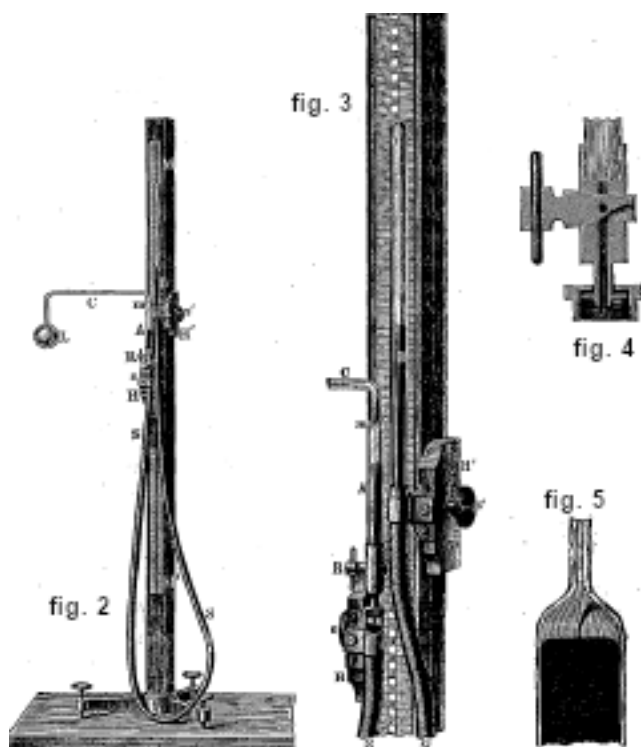
Kapp (1901) ha fornito regole dettagliate sul modo migliore di utilizzare il termometro a gas e ha mostrato in quali condizioni si possono impiegare le formule semplificate per il calcolo della temperatura cercata.

J. Lébédéff (1899) ha effettuato uno studio molto approfondito del termometro a idrogeno presso il Bureau principale dei pesi e delle misure di San Pietroburgo.

Abbiamo ipotizzato, nella definizione delle formule precedenti, che il gas utilizzato seguisse le leggi di Mariotte e Gay-Lussac. Indicheremo nel Capitolo IX, dedicato alle applicazioni della Termodinamica, la teoria più esatta che tiene conto delle deviazioni che i gas manifestano rispetto alle leggi precedenti, e parleremo anche dei recenti lavori di Callendar e Rose-Innes, che riguardano la stessa questione.

Esiste tutta una serie di varianti dello strumento di Regnault sopra descritto. Ne presenteremo uno, il termometro a gas di Jolly, presentato in figura 2; tra gli altri vantaggi, questo termometro evita di aggiungere o togliere mercurio. Il serbatoio  $L$  è collegato dal tubo  $Cm$  con il manometro, che è costituito da due tubi di vetro A e B. Questi sono collegati da un tubo di gomma riempito di mercurio e possono essere alzati o abbassati separatamente tramite cursori H e H', ai quali sono fissati e che ne consentono l'arresto in qualsiasi punto mediante le viti di serraggio  $s, s'$ .

La figura 3 rappresenta la parte centrale dello strumento; A e B sono i due tubi di vetro del manometro, HH' i cursori,  $ss'$  le teste delle viti, SS le sezioni del tubo di gomma. Il tubo A è incastonato in un supporto metallico, dotato di una valvola R, mostrata separatamente in figura 4. Il supporto metallico del tubo di gomma sottostante è collegato al cursore H e può essere fissato al supporto superiore mediante un dado. Il tratto di riferimento  $n$  del dispositivo di Regnault è sostituito da una punta di vetro ricurva m (fig. 3), rappresentata separatamente in figura 5. Ciò consente di ottenere un livello molto preciso del mercurio, che deve toccare esattamente la punta. Si può leggere la differenza di livello del mercurio in A e B, su un vetrino dotato di scala.



Il riempimento del dispositivo viene eseguito come segue. Il dado viene svitato, il serbatoio e il tubo A sono riempiti di aria secca; dopodiché si ruota il rubinetto R nella posizione che

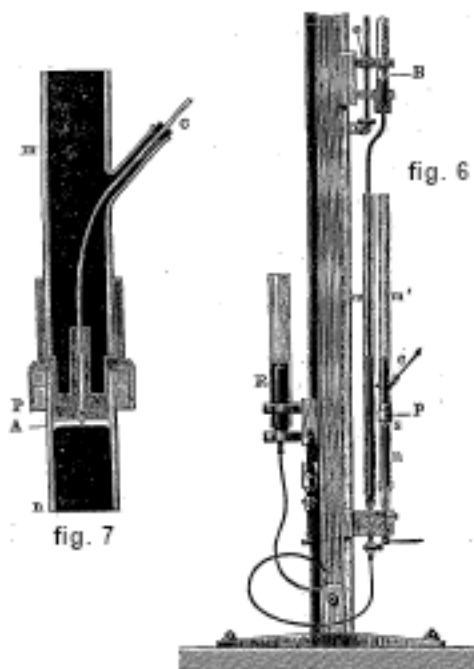
occupa in figura 4. Il tubo SSB (fig. 3) è allora riempito di mercurio e la parte RAC con il serbatoio viene avvitata su di esso tramite il dado. Il tubo B viene quindi sollevato lentamente fino a quando nell'apertura *a* compare una goccia di mercurio (fig. 4); dopodiché, si fa ruotare R di 90°; lo strumento è quindi pronto per l'osservazione.

Numerose modifiche nella costruzione del termometro a gas (dovute a Rudberg, Magnus, Recknagel, Weinhold) sono oggi solo di interesse storico.

Consideriamo il termometro a gas costruito e studiato da P. Chappuis presso il Comitato internazionale dei pesi e delle misure di Parigi. Da questo lavoro classico, insieme all'opera di Guillaume, Pernet, ecc., sono state poste le basi su cui poggia la scienza esatta della termometria.

Inizieremo con la descrizione dello strumento con il suo manometro, mostrato in figura 6. Questo manometro è collegato al serbatoio per mezzo del tubo stretto *c*; è sia un manometro che un barometro, e permette di determinare la tensione del gas contenuto nel serbatoio con due letture, mentre con i dispositivi di Regnault, JOLLY, ecc. ne servono quattro, due per determinare l'altezza della colonna di mercurio nel barometro e due per la misura del dislivello delle colonne di mercurio nel manometro.

Lo strumento di Chappuis è composto da quattro tubi *D, m, m', n* contenenti mercurio. La parte centrale P è mostrata separatamente nella figura 7. Come si vede, i tubi *m'* e *n* sono completamente separati l'uno dall'altro da una solida divisoria. Il tubo *c* attraversa questa divisoria e unisce così il serbatoio del gas con il piccolissimo spazio, che è al di sopra del mercurio in *n*. I tubi *m, m'* comunicano direttamente tra loro attraverso un tubo stretto, come mostrato in figura. Il tubo *D* è unito a *m* e infine il tubo *n* comunica con *m* e *D*, per mezzo del tubo orizzontale che è a sinistra di *d*. La comunicazione tra *m* e *D* può essere ottenuta utilizzando il rubinetto *a*; è inoltre possibile interrompere la comunicazione tra il tubo *n* e i tubi *m* e *D* per mezzo dell'estremità conica di una vite, ruotando la manopola *b*.



Il tubo *D* montato su un cursore può essere alzato o abbassato. Una volta fissato il cursore, si possono ancora imprimere al tubo *D* piccoli spostamenti, ruotando la testa della vite *h*. Al tramezzo *P* è fissato, all'interno del tubo *n*, una piccolissima punta, visibile in figura 7. Nel mercurio del tubo *m* affonda il tubo barometrico *BK*. Nella parte superiore di *B* ci sono due uncini neri ricurvi verso il basso, simili a quelli che si vedono nella figura 5. L'intero tubo *BK* può essere abbassato o alzato con l'ausilio della vite *S*, e portare così il livello del mercurio in *B*

a toccare la punta di uno di questi uncini, e ciò cambia il volume dello spazio vuoto sopra il mercurio.

Questa descrizione mostra che  $n$  e  $m$  sostituiscono il manometro dello strumento di Regnault, mentre  $m'/B$  rappresenta il barometro, dove non è necessario misurare il livello inferiore della colonna di mercurio nel tubo  $m$ . La differenza  $AB$  dei livelli di mercurio dà immediatamente la tensione del gas contenuto nel serbatoio.

Quando la temperatura del gas nel serbatoio si è stabilizzata e si vuole determinare la sua tensione, si porta il livello  $A$  del mercurio in  $n$  a toccare la piccola punta, alzando o abbassando il tubo  $D$ . Ciò si traduce nella maggiore diminuzione del volume dello spazio dannoso. La suddetta variazione di volume dello spazio vuoto in  $B$  serve evidentemente a rendersi conto di quanto tale spazio sia privo di tracce d'aria.

Le distanze verticali tra i livelli delle colonne di mercurio si misurano con il catetometro.

Il serbatoio del termometro a gas Chappuis è un recipiente cilindrico in platino iridio di  $m1^m$ , 1 di lunghezza, le cui estremità sono arrotondate; il diametro esterno è di 36 millimetri, lo spessore delle pareti 1 millimetro, lo spazio vuoto di oltre 1 litro. Ad una estremità è fissato un tubicino di 50  $mm$  di lunghezza, collegato al manometro per mezzo di un tubo di platino di 1 metro di lunghezza e di diametro interno 0,7  $mm$ . L'estremità di quest'ultimo  $c$  è visibile nelle figure 6 e 7. Il volume dello spazio dannoso non raggiunge 0,001 della capacità del serbatoio.

Il serbatoio è posto orizzontalmente in una delle due vaschette che fungono contemporaneamente da comparatori, ovvero consentono il confronto diretto del termometro a gas con specifici termometri a mercurio. Per la loro forma, queste vaschette ricordano dei semi cilindri a generatrici orizzontali (a forma di avvallamenti); le loro pareti sono doppie. Senza entrare nella loro descrizione dettagliata, diciamo solo che una di loro serve per le temperature meno elevate.

Il recipiente interno, come il serbatoio esterno, è riempito con acqua che viene mantenuta a temperatura costante. I termometri a mercurio sono posti nel recipiente interno, parallelamente al serbatoio. L'intero dispositivo è ricoperto da un coperchio in vetro, attraverso il quale vengono effettuate le letture sui termometri a mercurio. Nelle osservazioni al di sotto di  $0^\circ$ , il recipiente interno è riempito con alcol e il recipiente esterno con una miscela refrigerante.

Il secondo recipiente o comparatore (i due dispositivi hanno delle parti comuni) serve per le osservazioni nel vapore di acqua bollente. Ha anche doppie pareti, ma è chiuso da una copertura semi cilindrica, nella quale sono incastonati quattro tubi verticali, anch'essi a doppia parete. In questi tubi vengono introdotti i termometri a mercurio studiati. Un piccolo manometro ad acqua, montato lateralmente al coperchio dello strumento, serve a determinare il piccolo eccesso di pressione del La determinazione dell'altezza del barometro, sul dispositivo rappresentata in figura 6, (essendo il collegamento dei tubi  $m$  e  $n$  interrotto dalla rotazione della manopola  $b$ ) dà la tensione del vapore, e se ne deduce la sua temperatura mediante tabelle note.

Chappuis effettuò esperimenti con idrogeno, azoto e acido carbonico, con i quali riempì il serbatoio del termometro a gas. Come vedremo più avanti, Chappuis ha confrontato le indicazioni di tre termometri a gas tra loro e con le indicazioni di un termometro a mercurio in vetro duro (francese).

Regnault è stato il primo ad occuparsi del confronto delle scale di diversi termometri a gas. In tutte queste scale i punti  $0^\circ$  e  $100^\circ$  coincidono, e la questione consiste nel determinare le differenze di indicazione per le temperature intermedie, così come per quelle che sono inferiori a  $0^\circ$  o superiori a  $100^\circ$ . Regnault ha studiato questo problema da diversi punti di vista, cercando non solo l'influenza della natura del gas, ma anche quella della pressione iniziale, sotto la quale il gas è ad esempio a  $0^\circ$ , e anche l'influenza delle specie di vetro con cui è stato realizzato il recipiente. I risultati degli esperimenti di Regnault sono i seguenti:

1. L'influenza della natura del vetro è relativamente insignificante; produce una differenza di indicazione di solo  $0,1^\circ$  a  $200^\circ$ , di  $0,22^\circ$  a  $300^\circ$  e di  $0,51^\circ$  a  $350^\circ$ , essendo uno dei serbatoi da confrontare in vetro ordinario, l'altro in cristallo.

2. Anche l'influenza della pressione, sotto la quale si trova il gas, è piccola. Innalzando tale pressione da 0,5 a 2 atmosfere, Regnault ha ottenuto differenze, nelle indicazioni, che non superano  $0,2^\circ$  tra i limiti  $0^\circ$  e  $324^\circ$ .

3. Le indicazioni dei termometri ad aria e a idrogeno differiscono poco tra loro. L'acido carbonico e l'acido solforoso presentano, rispetto al termometro ad aria, deviazioni più sensibili, che arrivano, per quest'ultimo, fino a  $3^\circ$  alla temperatura di  $300^\circ$ .

I risultati di Regnault furono compromessi dal lavoro incomparabilmente più preciso di Chappuis, il cui metodo è stato spiegato sopra. Ha scoperto che le scale dei termometri a idrogeno e azoto differiscono molto poco l'una dall'altra, mentre l'acido carbonico fornisce deviazioni, che superano di gran lunga gli errori di osservazione ancora inevitabili nella maggior parte delle misurazioni accurate odierne; questo è mostrato nella tabella seguente:

| Idrogeno    | Azoto           | Acido carbonico |
|-------------|-----------------|-----------------|
| $0^\circ$   | $0,000^\circ$   | $0,000^\circ$   |
| $20^\circ$  | $20,009^\circ$  | $20,043^\circ$  |
| $40^\circ$  | $40,011^\circ$  | $40,059^\circ$  |
| $100^\circ$ | $100,000^\circ$ | $100,000^\circ$ |

Supponendo che l'azoto e l'acido carbonica seguano la formula di Clausius, è possibile prolungare come segue la tabella precedente

| H           | Az             | $CO^2$        |
|-------------|----------------|---------------|
| $200^\circ$ | $199,93^\circ$ | $199,3^\circ$ |
| $500^\circ$ | $499,6^\circ$  | $498,4^\circ$ |

I risultati degli esperimenti di Chappuis hanno portato il Comitato Internazionale dei pesi e delle misure ad adottare il metodo di determinazione della scala normale indicata in precedenza.

Olszewski ha confrontato le indicazioni dei termometri a gas riempiti con idrogeno, azoto, ossigeno e acido carbonico con temperature molto basse. Ha ottenuto i seguenti numeri:

|        |               |                |                |                |              |
|--------|---------------|----------------|----------------|----------------|--------------|
| $H =$  | $-32,5^\circ$ | $-102,5^\circ$ | $-118,6^\circ$ | $-143,7^\circ$ | $-151^\circ$ |
| $Az =$ | $-33^\circ$   | $-103^\circ$   | $-119,1^\circ$ | $-144,4^\circ$ | $-152^\circ$ |

A  $-150^\circ$ , per il termometro a ossigeno, e a  $-128^\circ$ , per quello ad acido carbonico, la differenza di indicazione rispetto al termometro a idrogeno è di  $2^\circ$ .

Travers e Jaquerod (1903) proposero di sostituire l'idrogeno con l'elio a temperature molto basse e molto alte. Torneremo su questa questione più avanti.

I termometri a gas possono ancora essere collegati a termoscopi differenziali, la cui costruzione è indicata nei Corsi di Fisica elementare. A volte vengono utilizzati per ottenere la differenza di temperatura minima in due spazi, ad esempio nei recipienti contenenti liquidi dove sono immersi i due serbatoi del termometro. A. Töpler ha costruito un termometro differenziale estremamente sensibile. I vantaggi forniti da questo strumento sono stati dimostrati nel lavoro di M. Töpler sulla determinazione della densità dei vapori dei gas.

### 3. Termometri a liquido

La misura delle temperature mediante termometri a liquido si basa sull'osservazione del volume occupato da un liquido, in un recipiente formato da un serbatoio e da un tubo capillare saldato a quest'ultimo, riempiendo il liquido il serbatoio e parte del tubo capillare. Il serbatoio può essere sferico, allungato o eccezionalmente di altra forma. Il tubo è sempre di vetro, ed è lo stesso più spesso per il serbatoio.

Il tubo è provvisto di una scala tracciata sul tubo stesso o su a particolare tavoletta, racchiusa, come il capillare, in un altro tubo più grande.

Mercurio, alcool e toluolo sono usati come liquidi per i termometri e, in casi eccezionali, altre sostanze.

L'aumento di volume del liquido, nel termometro, si manifesta con uno spostamento lineare, lungo la scala, dell'estremità della colonna di liquido nel tubo; a questo spostamento corrisponde una certa variazione di volume  $\Delta v$ , che rappresenta la dilatazione osservabile o apparente del liquido, e mostra quanto più il liquido si sia espanso durante il riscaldamento rispetto al recipiente in cui si trova. Mostriamo che il coefficiente di dilatazione apparente  $\gamma$  del liquido è uguale alla differenza tra il coefficiente di dilatazione reale  $\alpha$  del liquido e il coefficiente  $\beta$  dell'involucro.

Supponiamo che un accrescimento  $\Delta t$  di temperatura produca un aumento  $\Delta v_2$  del volume della parte dell'involucro occupata dal liquido a  $0^\circ$ , e che inoltre la dilatazione reale del liquido sia  $\Delta v_1$  e la dilatazione apparente  $\Delta v$ . Si ha in questo caso

$$\Delta v = \Delta v_1 - \Delta v_2$$

Dividiamo i due membri di questa uguaglianza per  $v_0 \Delta t$ , dove  $v_0$  indica il volume del liquido a  $0^\circ$ , e passiamo al limite; otteniamo

$$\frac{1}{v_0} \frac{\partial v}{\partial t} = \frac{1}{v_0} \frac{\partial v_1}{\partial t} - \frac{1}{v_0} \frac{\partial v_2}{\partial t}$$

Dalla formula (1-18), il primo termine è  $\gamma$ , il secondo  $\alpha$ , il terzo  $\beta$ , e si ha quindi

$$\gamma = \alpha - \beta$$

ciò è quanto doveva essere dimostrato. Ne consegue che la legge di dilatazione del liquido dedotta dall'osservazione è in qualche modo la risultante delle due leggi secondo le quali avvengono la dilatazione reale del liquido e la dilatazione dell'involucro.

Si noti che, nello stabilire la formula (11), abbiamo trascurato l'espansione del tubo, che si riempie di liquido quando quest'ultimo viene riscaldato da  $0^\circ$  alla temperatura osservata.

La costruzione del termometro per liquidi è nota: riempiti il serbatoio e parte del tubo con la quantità di liquido necessaria, l'apparecchio viene immerso in ghiaccio fondente, quindi in vapore acqueo bollente; si segnano i tratti corrispondenti a  $0^\circ$  e a  $100^\circ$ , si divide l'intervallo che separa questi tratti in cento parti lineari uguali, e si prolunga la scala sotto  $0^\circ$  e sopra  $100^\circ$ . Le letture, prese sulla scala di un termometro così costruito, però, danno risultati molto imprecisi, a causa di tutta una serie di circostanze, che influenzano le indicazioni del dispositivo e richiedono l'introduzione di correzioni corrispondenti. Queste cause di errore e i relativi metodi di correzione sono stati studiati con particolare attenzione da Guillaume; possono suddividersi in cinque gruppi, quattro dei quali verranno qui considerati in dettaglio.

I. PROPRIETÀ GEOMETRICHE DELLO STRUMENTO. - Il volume del tubo tra le linee  $0^\circ$  e  $100^\circ$  deve essere diviso in parti di eguale capacità, non perché si vogliano eguali aumenti apparenti del volume del liquido, per aumenti di temperatura eguali secondo la normale scala del termometro a idrogeno, ma perché solo la divisione del tubo in parti di uguale capacità, rappresenta qualcosa di ben definito, quando sono dati il liquido e la sostanza (il tipo di vetro) dell'involucro del

termometro; in altre parole, si cerca di ottenere un punto di partenza ben determinato, che ci permetta di passare sicuramente alla scala normale.

La divisione dell'intervallo tra  $0^\circ$  e  $100^\circ$  in parti lineari uguali corrisponde alla divisione del tubo in parti di uguale capacità solo se il canale interno del tubo è perfettamente cilindrico. Il tubo non avendo mai questa proprietà geometrica con esattezza matematica, è necessario studiare questo tubo e determinare la posizione di ogni divisione della scala del termometro su una scala fittizia, le cui divisioni corrisponderebbero a parti del tubo di uguali capacità. L'operazione, che consiste nello studio del canale del tubo, si chiama *calibrazione*.

II. PROPRIETÀ FISICHE DEL LIQUIDO E DELL'INVOLUCRO, indipendenti da influenze esterne sullo strumento.

1. La *capillarità* influenza le indicazioni del termometro, quando il diametro del tubo è molto piccolo.

2. Quando il liquido bagna le pareti del tubo (alcool), il termometro raffreddandosi indica temperature troppo basse, perché parte del liquido rimane aderente alle pareti.

3. Quando il termometro è immerso in un mezzo, la cui temperatura varia continuamente e deve essere determinata a certi intervalli di tempo, la temperatura del termometro in un dato istante ritarda rispetto a quella del mezzo e di conseguenza dà indicazioni imprecise. L'entità del ritardo dipende dalla conducibilità termica dell'involucro e del liquido, dalla loro massa e dalla rapidità della variazione di temperatura.

4. La capacità del serbatoio a volte diminuisce poco a poco, per molto tempo (molti anni), dopo la fabbricazione (soffiaggio) del bulbo. Ne risulta che i due punti fondamentali ( $0^\circ$  e  $100^\circ$ ) si spostano e che, di conseguenza, tutte le divisioni della scala cambiano progressivamente di valore. Ciò si spiega con gli spostamenti molecolari, che si verificano per lungo tempo nel vetro, quando, dopo essere stato ammorbidito, per la soffiatura del bulbo, si è raffreddato. È quindi necessario controllare il più spesso possibile la reale posizione dei due punti fondamentali sulla scala del termometro.

III. INFLUENZA DI CAUSE FISICHE ESTERNE SULLE INDICAZIONI DEL TERMOMETRO. - Tali sono:

1. *L'influenza delle variazioni di temperatura*. Ogni riscaldamento del termometro seguito da un raffreddamento produce un temporaneo abbassamento (depressione) dei punti fondamentali, poiché il serbatoio non assume rapidamente con precisione il volume che corrisponde alla temperatura più bassa. Questo fenomeno richiama l'effetto elastico ritardato e può essere designato sotto il nome di *effetto termico ritardato*.

2. *L'influenza della pressione esterna* sul serbatoio, che aumenta le indicazioni del termometro. Una pressione di questa natura è esercitata da un liquido in cui è immerso il serbatoio, oltre che dall'aria esterna.

3. *L'influenza della gravità sul liquido*, che produce una pressione interna sul serbatoio, che abbassa le indicazioni del termometro.

L'entità dell'errore risultante dipende dalla lunghezza della colonna liquida che esercita la pressione e dalla sua posizione; è massimo per la posizione verticale del termometro.

IV. INFLUENZA DELLA POSIZIONE DEL TERMOMETRO NEL MEZZO, la cui temperatura è da determinare. In molti casi, tutto il termometro non può essere immerso nel mezzo, o perché non c'è il posto necessario, o perché impedirebbe di vedere l'estremità della colonna di liquido e di effettuare le letture. La colonna che sporge all'esterno del mezzo studiato ha una temperatura diversa da quella del mezzo; inoltre si trova di solito troppo corta, ed è quindi necessario apportare una correzione alla colonna sporgente.

V. INFLUENZA DELLE LEGGI DELLA DILATAZIONE DEI LIQUIDI E DEGLI INVOLUCRI sulle indicazioni del termometro. Ne abbiamo già parlato, e abbiamo visto con quali metodi si possono ottenere le correzioni corrispondenti. Quando è stato scelto un determinato liquido, l'entità delle



correzioni, per ogni divisione della scala del termometro, dipende solo dalla natura del vetro con cui il termometro è stato costruito.

Abbiamo indicato in tutto dieci cause, che esercitano un'influenza sulle indicazioni dei termometri a liquido.

#### 4. Termometri a mercurio; la loro fabbricazione

I vantaggi del mercurio, sugli altri liquidi utilizzati nella fabbricazione dei termometri, sono i seguenti:

1. La purificazione del mercurio si effettua abbastanza facilmente, in modo che si possa essere sicuri che termometri diversi siano riempiti esattamente dello stesso liquido.
2. Il mercurio non bagna il vetro e scompare così una delle dieci circostanze sopra menzionate, di cui sarebbe estremamente difficile tener conto introducendo una correzione corrispondente.
3. Il mercurio rimane liquido entro limiti di temperatura relativamente ampi.

Il tubo del termometro deve essere scelto con cura, in quanto il suo canale deve differire il meno possibile dalla forma cilindrica. Per lo studio delle proprietà geometriche del canale, si introduce in questo un indice di mercurio, di cui si misura la lunghezza in vari punti del tubo. Si scelgono allora dei tubi, nei quali la lunghezza di questo indice varia molto poco, quando ci si sposta da un'estremità all'altra del tubo.

Il metodo di riempimento del termometro a mercurio può essere compreso utilizzando la figura 8; riscaldando e raffreddando alternativamente il serbatoio  $t$ , il mercurio è introdotto in quest'ultimo, fino a quando l'aria risulta completamente espulsa. Il mercurio in eccesso viene quindi drenato dal recipiente  $h$ , e, riscaldando il vetro sottostante, si stira il tubo in punta rastremata. Dopo aver scaldato il termometro un poco al di sopra della temperatura massima che la sua scala deve raggiungere, lo si salda; di solito in alto rimane un piccolo bulbo, come mostrato in fig. 9, che rappresenta un termometro completato, la cui scala è tracciata sul vetro dello stelo stesso.

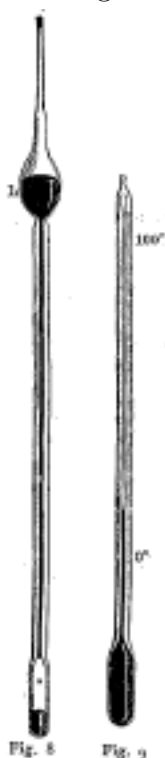
Nella scelta delle dimensioni e del diametro del contenitore interno allo stelo, si tiene conto delle considerazioni seguenti:

1. In modo che il termometro possa rivelare piccole variazioni di temperatura, il tubo deve essere piccolo rispetto al serbatoio.
2. In un tubo troppo stretto, lo spostamento del mercurio è ostacolato dall'attrito interno.
3. Con un grande serbatoio, la facoltà che il termometro ha di tornare rapidamente in equilibrio di temperatura con il mezzo ambiente diminuisce.
4. Con un grande serbatoio, il termometro rimuove molto calore al corpo di cui si deve determinare la temperatura, e questo fatto a volte può portare ad un abbassamento sensibile a questa temperatura.

A seconda della destinazione del termometro, si deve tenere conto dell'una o dell'altra di queste considerazioni, nella scelta delle dimensioni del serbatoio e del tubo. Nei buoni termometri francesi, ad esempio, la capacità del serbatoio è circa 60 volte quella del tubo tra le divisioni  $0^\circ$  e  $10^\circ$ : lo spessore delle pareti del serbatoio va da  $0,5\text{ mm}$  a  $0,7\text{ mm}$  e la lunghezza di un grado circa  $6\text{ mm}$ .

Supponendo che i punti fondamentali  $0^\circ$  e  $100^\circ$  debbano trovarsi sulla scala del termometro, considereremo ora i metodi impiegati per la loro determinazione iniziale, che sono del resto gli stessi che verranno seguiti in seguito, per determinare nuovamente la posizione costantemente

Figura 2.1: \*



variabile di questi punti fondamentali. Si determina dapprima, in ogni caso, la posizione del punto 100°.

I. DETERMINAZIONE DEL PUNTO 100° SULLA SCALA DEL TERMOMETRO. - Il punto 100° è il punto di ebollizione dell'acqua pura, alla pressione di 760 millimetri di colonna di mercurio alla temperatura di 0°, la cui densità è quindi uguale a 13,59593, riferita alla latitudine di 45°. Per ridurre alle altre latitudini, si utilizza la formula:

$$\frac{g_{\varphi}}{g_{45}} = 1 - 0,00259 \cos 2\varphi$$

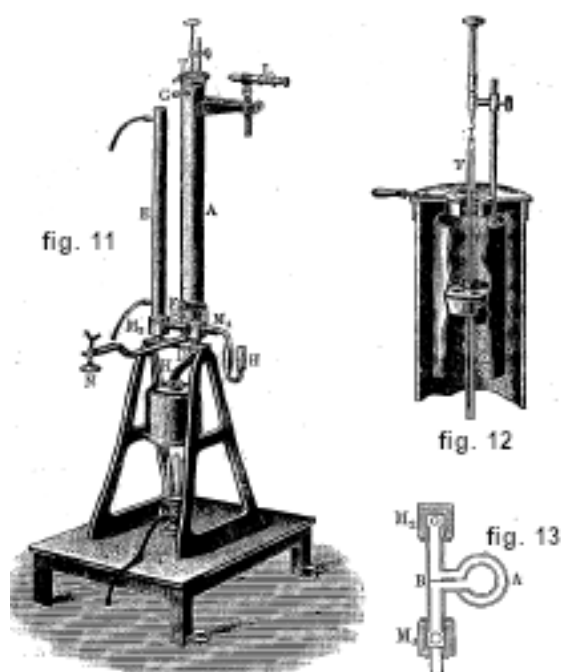
La determinazione del punto 100° viene effettuata utilizzando lo strumento mostrato in figura 10. È interamente di rame rosso ed è costituito da un vaso cilindrico A, sul quale è fissato un grosso tubo B, aperto alle sue due estremità; un manicotto C, concentrico al tubo B e un po' più lungo di quest'ultimo, lo circonda e lo ricopre. Il vapore acqueo prodotto in A sale in B, quindi va tra i due involucri fino al tubo *r*, attraverso il quale fuoriesce nell'atmosfera. Il manometro *r'* serve a determinare l'eccesso di pressione del vapore rispetto alla pressione atmosferica. Il termometro, di cui si cerca il punto 100, è fissato mediante un tappo nel tubo superiore dello strumento; il suo serbatoio non deve toccare la superficie dell'acqua; inoltre l'estremità della colonna di mercurio deve emergere solo molto poco all'esterno. Dopo un'ebollizione prolungata dell'acqua, la colonna di di mercurio diventa stazionaria e si annota la posizione della sua estremità, quando la posizione del punto fondamentale viene verificata su una scala preparata. Le indicazioni del barometro e del manometro *m* danno la tensione del vapore, da cui si deduce tramite tabelle la sua temperatura. Si devono naturalmente introdurre qui le correzioni di pressione che verranno discusse in seguito.



Apparecchiature più complicate sono impiegate da chi si occupa alla costruzione dei migliori termometri. Così, presso l'Istituto Imperiale fisico e tecnico di Charlottenburg, vicino a Berlino (Reichsanstalt), si utilizza, ad esempio, uno strumento nel quale, in particolare, la parte superiore del cilindro esterno è di vetro, in modo che la lettura possa essere presa nel momento in cui l'intero termometro si trova nel vapore acqueo. La correzione sempre dubbia, come vedremo, sulla parte della colonna che deborda, qui viene evitata. Il vapore viene prodotto in uno speciale bollitore, da dove viene condotto nel dispositivo che contiene il termometro. Inoltre vengono effettuate misure particolari, per determinare il più esattamente possibile l'eccesso della tensione di vapore sulla pressione atmosferica. Pernet, Jäger e Gumlich hanno descritto in dettaglio tutte le particolarità della preparazione dei termometri normali, cioè termometri campione, a Charlottenburg.

L'apparecchio, che P. Chappuis ha costruito per il Comitato Internazionale dei pesi e delle misure di Parigi, è di grande interesse. È rappresentato dalle figure 11, 12 e 13; la figura 11 mostra la veduta esterna di questo apparato, la figura 12 una sezione verticale della parte superiore del cilindro A e la figura 13 la sezione orizzontale del tubo B. L'apparato è costituito dalla caldaia C, in cui l'acqua viene portata ad ebollizione. Il vapore giunge attraverso il tubo D ad una parte  $M_1$  (fig. 11 e 13) a forma di cubo, collegata dal tubo B con una parte  $M_2$  della stessa forma. Il tubo B, diviso in due parti da un tramezzo, è mobile attorno al proprio asse, tra i raccordi fissi  $M_1$  e  $M_2$ , come chiaramente mostrato in figura 13. Al tubo B è collegata la parte A formata da un cilindro a doppia parete (vedi figura 12). Lo spazio interno comunica con  $M_1$ , lo spazio esterno con  $M_2$  (fig. 13). Il raccordo  $M_2$  collega B con il tubo interno del condensatore E, il cui involucro esterno è percorso da una corrente di acqua fredda. Il vapore condensato è condotto attraverso il tubo K fino al fondo della caldaia C.

Il termometro da studiare è sospeso ad un gancio alla parte superiore del cilindro A, e attraversa il tubo incassato nell'apertura del coperchio così come la guida P (fig. 12).



Le letture vengono effettuate utilizzando un piccolo telescopio L.

Il dispositivo può essere utilizzato in due posizioni: una è quella mostrata in figura e l'altra è ottenuta ruotando il cilindro A e il tubo B di  $90^\circ$  attorno all'asse di quest'ultimo. Il cilindro A assume quindi una posizione orizzontale e si appoggia sul supporto a forcella N. Ciò evita la necessità di introdurre una correzione relativa alla pressione interna della colonna di mercurio. Il manometro H viene utilizzato per determinare l'eccesso di pressione del vapore in  $M_1$  sulla pressione atmosferica.

Il vapore arriva dal tubo D in  $M_1$  e da B (fig. 13) al tubo interno del cilindro A; poi attraversa P tramite dei fori, scende nuovamente lungo l'involucro esterno del cilindro A, raggiunge  $M_2$  per B (fig. 13), e infine condensa in E.

Questo strumento serve, come detto, per operare verifiche speciali della posizione del punto fondamentale superiore sui termometri ottenuti.

II. DETERMINAZIONE DEL PUNTO  $0^\circ$  SULLA SCALA DEL TERMOMETRO. - La posizione del punto fondamentale inferiore si determina immergendo il termometro nel ghiaccio fondente. Lo studio accurato del fenomeno dell'effetto termico ritardato ha portato alla regola seguente: la determinazione del punto  $0^\circ$  deve essere fatta immediatamente dopo quella del punto  $100^\circ$ ; il

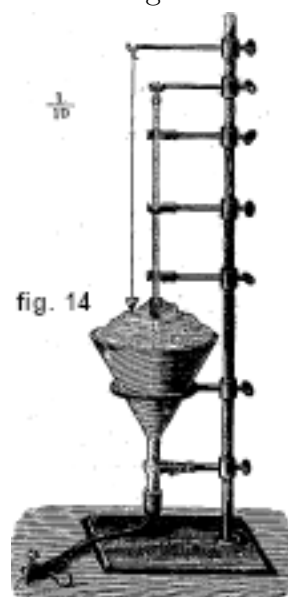
termometro, uscito dal vapore acqueo bollente, deve essere immerso nel ghiaccio fondente, non appena si è raffreddato fino a  $50^{\circ}$ .

La figura 14 rappresenta uno strumento simile, che serve alla determinazione del punto fondamentale inferiore. Si compone di un recipiente di vetro dotato di un dispositivo di scorrimento e che si riempie di neve o di ghiaccio tritato. Questo deve essere innaffiato di acqua, perché non rimanga aria tra i pezzi di ghiaccio. L'acqua in eccesso e quella che si forma nella fusione del ghiaccio scorre lateralmente in un tubo disposto nella parte inferiore del recipiente.

A Charlottenbourg, ci si serve di un dispositivo formato da due campane di vetro, poste una nell'altra con le aperture verso l'alto. Entrambe sono dotate di tubi per il drenaggio dell'acqua. Il recipiente interno e lo spazio intermedio tra questo e il recipiente esterno sono riempiti di ghiaccio tritato. Lo strumento del Comitato Internazionale dei pesi e delle misure ha una costruzione analoga, ma lo spazio tra i due recipienti è molto stretto e contiene uno strato d'aria.

Il ghiaccio deve essere anche il più pulito possibile e non contenere alcuna traccia di sale.

Figura 2.2: \*



## 5. Calibrazione dei termometri

Il tubo scelto per la costruzione di un termometro deve essere il più cilindrico possibile. Per verificare se questa condizione è soddisfatta, si introduce, nel canale interno, una colonna continua di mercurio, lunga circa  $70\text{ mm}$ , che si sposta da un'estremità all'altra e la cui lunghezza è misurata in diverse posizioni. Per i migliori termometri, si scelgono solo tubi in cui la lunghezza di questa colonna non varia mai più di  $1\text{ mm}$ .

La calibrazione finale è già stata eseguita sui termometri costruiti. La calibrazione del tubo, prima della fabbricazione del termometro, e l'applicazione ad esso di una scala corretta non presentano alcun vantaggio e questo metodo è oggi del tutto abbandonato. È quasi impossibile calibrare i termometri dotati di una scala in vetro opalino. Lo stesso vale per i termometri sprovvisti di un piccolo rigonfiamento all'estremità (fig. 9) e che non contengono tracce d'aria, poiché, in completa assenza di quest'ultima, è impossibile fare una separazione nella colonna di mercurio.

La figura 15 mostra un dispositivo impiegato a Charlottenbourg per la calibrazione. Il pannello inferiore è mobile attorno ad un asse orizzontale e può essere inclinato a qualsiasi angolo sull'orizzonte, utilizzando una vite di serraggio. Due microscopi sono mobili lungo una guida. Il termometro da studiare è posto su due supporti, che possono essere alzati o abbassati e sono fissati ad un'asta; questo può spostarsi leggermente e ruotare sulla superficie del pannello. È così possibile rendere l'asse del termometro parallelo alla guida; è inoltre necessario che la linea orizzontale del micrometro oculare del microscopio coincida con l'asse del tubo, di cui tutte le divisioni devono pure essere ben visibili, una volta che il microscopio è a fuoco su uno di esse.

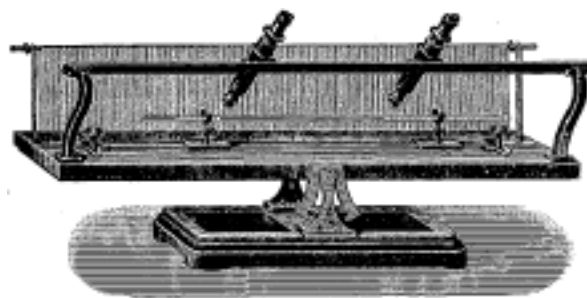


fig. 15

Esistono diversi metodi per calibrare i tubi per termometro, ma non possiamo descriverli in dettaglio; ci limiteremo ad indicare alcuni tra i più semplici, che peraltro non possono dare risultati molto precisi. Informazioni più dettagliate su questo argomento si trovano nelle opere speciali sui lavori di laboratorio. Gay-Lussac, Rudberg, Hällstrom e Bessel hanno proposto metodi semplici di calibrazione. Il metodo più esatto, quello di Bessel, è stato messo in pratica di Oettingen; dobbiamo anche a Thiesen, Mareck, Broch, Benoit e Guillaume un importante lavoro sulla calibrazione. Ci limiteremo a considerare due metodi dovuti a Gay-Lussac.

I. PRIMO METODO DI GAY-LUSSAC. - Ci basta indicare il principio di questo metodo, poiché può solo dare un'idea generale delle proprietà geometriche del tubo capillare. Si stacca una colonna di mercurio lunga qualche centimetro (non descriveremo il metodo seguito per ottenere questo risultato) e la si sposta lungo il tubo, in modo che ad ogni nuova posizione una delle sue estremità prenda il posto occupato prima dall'altra estremità. L'intero tubo è così diviso in parti dello stesso volume, ma di lunghezze disuguali. Dividendo ciascuna di queste lunghezze in un determinato numero di parti uguali si ottiene una scala; le cui divisioni corrispondono approssimativamente a volumi interni uguali. Regnault, ad esempio, ha utilizzato questo metodo molto semplice per la fabbricazione dei termometri.

II. SECONDO METODO DI GAY-LUSSAC. - Formuleremo prima in modo più preciso il problema che dobbiamo risolvere. Supponiamo di aver determinato, per un dato termometro, il punto di fusione del ghiaccio e il punto di ebollizione dell'acqua, e che il primo si trovi alla divisione  $\alpha_0$  della scala, il secondo alla divisione  $100 + \alpha_{100}$ . La scala ideale, di cui cerchiamo la graduazione, inizia alla divisione  $\alpha_0$  e termina alla divisione  $100 + \alpha_{100}$  della scala del termometro; di conseguenza, ha la lunghezza di  $100 + \alpha_{100} - \alpha_0$  divisioni di questa scala. Supponiamo che il volume del tubo corrispondente alla scala ideale sia diviso in 100 parti uguali; le 99 divisioni, comprese tra i riferimenti  $\alpha_0$  e  $100 + \alpha_{100}$  della scala del termometro ad esse corrispondenti, formano con le due divisioni estreme la scala ideale ricercata. Sia  $N$  uno dei numeri 1, 2, 3, 4, ..., 99. indichiamo con  $(N)$  la posizione dell' $N$ -esimo tratto della scala ideale su quella del termometro. In questo caso, in generale, si ha

$$(N) = N + \alpha_N \quad (2.11)$$

*Il problema consiste quindi nel determinare le grandezze  $\alpha_N$ .*

Le grandezze  $-\alpha_N$  si chiamano le correzioni; queste sono le quantità che devono essere sommate alle temperature rilevate sulla scala del termometro, per ottenere le temperature secondo la scala ideale. Supponiamo, per esempio, che la 30<sup>a</sup> divisione della scala coincida con la divisione 30,12 della scala del termometro; si ha allora  $\alpha_{30} = +0,12$ ; la correzione è quindi uguale a  $-0,12$  e la temperatura osservata di 30° è in realtà uguale a  $30 + (-0,12) = 29,88^\circ$ . Se la 70<sup>a</sup> divisione della scala ideale coincide con la divisione 69,91 della scala del termometro, si ha  $\alpha_{70} = -0,09$ ; la correzione è quindi  $+0,09$  e la temperatura osservata di 70° deve essere sostituita dal valore  $70 + 0,09 = 70,009^\circ$ .

Il metodo di Gay-Lussac, peraltro già proposto in precedenza da Hennert, consiste in quanto segue. Si stacca una colonna di mercurio, la cui lunghezza differisce poco da quella di  $n$  divisioni della scala, essendo  $n$  contenuto un numero intero di volte  $k$  in 100, sicché si ha

$$kn = 100 \quad (2.12)$$

Portiamo quindi successivamente la colonna in  $k$  posizioni, per le quali l'estremità inferiore (la a più vicina a  $0^\circ$ ) deve trovarsi alle divisioni  $0, n, 2n, 3n, \dots, (k-2)n, (k-1)n$ , e l'estremità superiore nell'intorno delle divisioni  $0, n, 2n, 3n, 4n, \dots, (k-1)n, kn (= 100)$ , e assumiamo inoltre che le posizioni esatte dell'estremità superiore siano le divisioni  $n+\delta_1, 2n+\delta_2, 3n+\delta_3, \dots, (k-1)n+\delta_{k-1}, 100+\delta_k$ . Indichiamo con  $\delta_i$  una qualsiasi delle quantità  $\delta$ , questa grandezza potendo essere positiva o negativa. Supponiamo che tutte le  $\alpha_N$  cercate siano piccole quantità e che la lunghezza della colonna non vari affatto, quando è spostata della quantità  $\alpha_N$ , cioè quando la sua origine non è alle divisioni  $0, n, 2n, \dots$ , ma alle divisioni  $\alpha_0(n) = n + \alpha_n, (2n) = 2n + \alpha_{2n}, (3n) = 3n + \alpha_{3n}$  ecc., o, in altre parole, alle divisioni  $0, n, 2n$  ecc. della scala ideale cercata.

Risulta dal metodo stesso, mediante il quale si sono ottenute le quantità  $\delta_i$ , che  $k$  volte il volume della colonna di mercurio che riempie  $100 + \sum \delta_i$  divisioni della scala del termometro; ma 100 divisioni di questa scala (da 0 a 100) sono uguali a  $100 + \alpha_0 - \alpha_{100}$  divisioni della scala cercata, e di conseguenza  $k$  volte il volume della colonna di mercurio che riempie  $100 + \alpha_0 - \alpha_{100} + \sum \delta_i$  divisioni di uguale volume di questa scala cercata. Ne consegue che il volume della colonna è uguale alla capacità di

$$\frac{100 + \alpha_0 - \alpha_{100} + \sum \delta_i}{k}$$

divisioni della scala cercata. Introduciamo, per semplificare, la notazione

$$\frac{\alpha_0 - \alpha_{100} + \sum \delta_i}{k} = \beta \quad (2.13)$$

Tenendo conto della (13), si vede che il volume della colonna di mercurio è uguale alla capacità di

$$n + \beta$$

divisioni della scala cercata. Se  $\beta$  è piccolo, si possono considerare  $\beta$  come identiche per le due scale; da cui risulta che la *lunghezza della colonna di mercurio, accorciata (corretta) di  $\beta$  divisioni in tutte le sue posizioni, è uguale alla lunghezza di  $n$  divisioni della scala cercata*. Ciò permette di determinare la posizione delle divisioni  $(n), (2n), (3n)$ , ecc. della scala cercata, per la quale l'origine  $(0) = \alpha_0$  e l'estremità  $(kn) = (100) = 100 + \alpha_{100}$ .

Come osservato in precedenza, supponiamo che la lunghezza  $n + \delta_1$  della colonna, nella sua prima posizione, non vari, quando si sposta la sua origine da 0 sulla scala del termometro allo 0 della scala cercata, cioè alla divisione  $\alpha_0$ . L'estremità della colonna coincide allora con la divisione  $\alpha_0 + n + \delta_1$ , ma l'estremità della lunghezza corretta della colonna coincide con la divisione  $\alpha_0 + n + \delta_1 - \beta$ . Da quanto prima detto, la  $n^{esima}$  divisione della scala cercata deve trovarvisi pure; si ha quindi

$$(n) = n + \alpha_0 - \beta + \delta_1 \quad (2.14)$$

e di conseguenza

$$\alpha_n = \alpha_0 - \beta + \delta_1 \quad (2.15)$$

che dà così la correzione  $-\alpha_n$  per il passaggio di  $n^\circ$  osservato a  $n^\circ - \alpha_n$  corretto.

La lunghezza  $n + \delta_2$  della colonna non varia, quando si porta l'origine alla  $n^\circ$  divisione della scala cercata, cioè alla  $(n)^\circ$  divisione della scala data. L'estremità della lunghezza corretta coincide allora con la divisione  $(n) + n + \delta_2 - \beta$ , con la quale deve anche coincidere la  $2n^\circ$  divisione della scala cercata. Si ha quindi  $(2n) = (n) + n + \delta_2 - \beta$ ; se si porta qui il valore di  $(n)$  ricavato dalla (15), si ottiene

$$\begin{cases} (2n) = 2n + \alpha_0 - 2\beta + \delta_1 + \delta_2 \\ \alpha_{2n} = \alpha_0 - 2\beta + \delta_1 + \delta_2 \end{cases} \quad (2.16)$$

L'estremità della lunghezza corretta della colonna di mercurio, la cui origine è alla divisione  $(2n)$ , sarà alla divisione  $(2n) + n + \delta_3 - \beta$ , con la quale deve coincidere la  $3n^\circ$  divisione della

scala ricercata. Si ha quindi  $(3n) = (2n) + n + \delta_3 - \beta$ . Tenendo conto della (16), si ha

$$\begin{cases} (3n) = 3n + \alpha_0 - 3\beta + \delta_1 + \delta_2 + \delta_3 \\ \alpha_{3n} = \alpha_0 - 3\beta + \delta_1 + \delta_2 + \delta_3 \end{cases} \quad (2.17)$$

È facile vedere come si continuerà. Supponendo che  $p$  sia un numero intero, otteniamo, come espressione generale della posizione della divisione  $pn^\circ$  della scala cercata e della quantità  $\alpha_{pn}$ ,

$$\begin{cases} (pn) = pn + \alpha_0 - p\beta + \sum_1^p \delta_i \\ \alpha_{pn} = \alpha_0 - p\beta + \sum_1^p \delta_i \end{cases} \quad (2.18)$$

In questo modo si trova la correzione  $-\alpha_{pn}$  per le divisioni  $n, 2n, 3n$ , ecc. Poniamo nella 818)  $p = k$ , si ha

$$(kn) = kn + \alpha_0 - k\beta + \sum \delta_i$$

dove  $\sum \delta_i$  senza indice è la sommatoria di tutte le  $\delta_i$ ; ma si ha  $kn = 100$ , dalla (13); sostituiamo  $\beta$  con il suo valore dato dalla (14), si ottiene

$$(100) = 100 + \alpha_{100}$$

come deve essere. Se indichiamo la correzione per la divisione  $pn$  della scala del termometro con  $\gamma_{pn}$ , la (18) dà

$$\gamma_{pn} = p\beta - \alpha_0 - \sum_1^p \delta_i \quad (2.19)$$

Quando il termometro segna  $pn^\circ$ , la temperatura da considerare è  $pn + \gamma_{pn}$ .

Non entreremo qui nei dettagli della calibrazione multipla, che utilizza più colonne di mercurio di diversa lunghezza ( $k$  variabile) o con una sola colonna, una calibrazione avviata, come detto, alla divisione 0, e le altre alle divisioni  $5^\circ, 10^\circ$ , ecc., per esempio.

Tra gli altri metodi di calibrazione, quello di Hallström è interessante per la sua relativa semplicità. Il principio su cui si basa è esposto nella *Guida per la pratica delle misure fisiche* del Ph. Kohlrausch, San Pietroburgo, 1891, pagina 75 (il metodo non ha nome) e nel noto Manuale di Müller (Müller-Pouillet), 8ª edizione, secondo la redazione di L. Pfaundler, T. II, 2ª parte, pagg. 57-59 (1879).

Quando è trovata la quantità  $\alpha_N$  (cfr. 12), per una serie di differenti  $N$ , essa può essere determinata per le divisioni intermedie con il metodo grafico. A tale scopo, si tracciano degli assi di coordinate su un foglio di carta a quadretti. Sull'asse delle ascisse si riportano le divisioni  $N$  della scala del termometro; sull'asse delle coordinate, le quantità  $\alpha_N$ , con una scala decuplicata, per comodità, di quella delle divisioni  $N$ . Unendo i punti così ottenuti con una curva continua, si può ammettere che le ordinate di questa curva diano la quantità  $\alpha_N$  per tutte le divisioni della scala del termometro.

La Commissione internazionale dei pesi e delle misure di Parigi vengono ora utilizzati i nuovi metodi di Guillaume e Thiesen, descritti nei Travaux et Mémoire della Commissione. Madame Tarnarider (1904), che ha lavorato al Bureau, ha dato un'eccellente esposizione dei nuovi metodi, per la quale Guillaume ha scritto una prefazione.

Abbiamo dato nel §3 una panoramica delle dieci circostanze, che influenzano sulle indicazioni dei termometri a liquido e obbligano a introdurre delle correzioni corrispondenti. Abbiamo indicato una di queste circostanze, quella in cui la parete del tubo è bagnata dal liquido, non ha alcuna parte nei termometri a mercurio. Tra le altre nove correzioni, abbiamo considerato finora solo quella relativa al calibro del tubo. Ora esamineremo rapidamente le altre.

## 6. Influenza delle proprietà del vetro e del mercurio, nonché delle cause fisiche esterne sulle indicazioni dei termometri a mercurio

I. CAPILLARITÀ - La capillarità produce un ritardo nelle indicazioni del termometro e impone dei limiti alla sua sensibilità, perché non consente l'uso di tubi con canale troppo stretto. L'entità della pressione superficiale non è la stessa in tutte le parti del tubo, cioè alle diverse temperature, non essendo la larghezza del tubo ovunque la stessa; essa differisce, inoltre, a seconda che il mercurio salga o scenda, poiché da esso dipendono la forma del menisco e l'ampiezza dell'angolo di raccordo.

La capacità del serbatoio cambia al variare della pressione superficiale. La minima impurità del mercurio produce un ritardo molto evidente nelle indicazioni del termometro. Guillaume consiglia di lavare il tubo con acqua bollente prima di completare il termometro; lo strato che ricopre le pareti viene così asportato quasi completamente, dissolvendosi in acqua del canale a seguito dell'igroscopia del vetro.

II. RITARDO NELLE INDICAZIONI DI UN TERMOMETRO, IMMERSO IN UN MEZZO LA CUI TEMPERATURA VARIA CONTINUAMENTE. - Sia  $T$  la temperatura variabile del mezzo,  $t$  la temperatura osservata che possiamo considerare come funzione nota del tempo  $\tau$ , anche se costruita solo graficamente. Si ha allora la formula

$$T = t + \frac{1}{c} \frac{dt}{d\tau} \quad (2.20)$$

dove  $c$  è una costante, che dipende dalle proprietà del serbatoio del termometro. Si può determinare, osservando la temperatura  $t$  del termometro immerso in un mezzo a temperatura costante  $T_1$ . Se  $t_0$  è il valore iniziale di  $t$ , allora si ha

$$t = T_1 + (t_0 - T_1) e^{-c\tau}$$

da cui si ricava

$$c = \frac{1}{\tau} \lg \frac{t_0 - T_1}{t - T_1}$$

determinato dalle osservazioni. Secondo Thiesen,  $1/c$  oscilla tra 7 e 30 a seconda dei diversi termometri.

Hergesell ha sviluppato una teoria matematica delle indicazioni di un termometro esposto a improvvise variazioni di temperatura, basandosi sulle equazioni della teoria della propagazione del calore (vedi sotto).

III. SPOSTAMENTO DEI PUNTI FONDAMENTALI. - Abbiamo indicato nelle prime pagine due cause, che producono uno spostamento dei punti fondamentali: 1. il graduale, ininterrotto innalzamento dello zero, che a volte continua per molti anni dopo la fabbricazione del termometro; 2. la temporanea depressione dello zero a ogni riscaldamento, seguita poi da un progressivo ritorno dello zero nella posizione originaria. Tuttavia è evidentemente la stessa causa che agisce in entrambi i casi, causa che abbiamo designato come effetto termico ritardato. La fabbricazione di un termometro include il riscaldamento del vetro fino al rammollimento, che può essere considerato la causa di una depressione relativamente notevole del punto zero, che poi sale gradualmente. Un raffreddamento molto rapido produce una depressione negativa, cioè un innalzamento temporaneo dello zero. Si può dire in generale che ogni variazione di temperatura produce dapprima una variazione brusca, poi lenta e persistente, nella capacità del serbatoio del termometro. Così, nel raffreddamento, si ottiene prima una capacità del serbatoio troppo grande, così che l'estremità della colonna di mercurio a  $0^\circ$  si presenta troppo bassa.

La depressione dei punti fondamentali è stata studiata con molta attenzione presso la Commissione internazionale dei pesi e delle misure a Parigi e a Charlottenbourg. Indicheremo solo brevemente alcuni risultati.



1. La depressione scompare tanto più rapidamente quanto più la temperatura, che il termometro possedeva prima di essere immerso nel ghiaccio fondente, era alta. Per questo è necessario, nel determinare i punti fondamentali, portare il più velocemente possibile il termometro dal vapore acqueo bollente nel ghiaccio fondente.

2. Le variazioni dei punti fondamentali si riducono notevolmente, se il termometro finito viene sottoposto ad un riscaldamento piuttosto lungo (per alcune settimane), al fine di provocarne il temperamento, in vapori di zolfo, mercurio o anche cadmio. I termometri francesi così trattati portano la parola ricotti.

3. L'entità della variazione progressiva, così come quella delle depressioni temporanee, dipende molto dalla natura del vetro. Il vetro chiamato cristallo, che contiene piombo, così come tutti i vetri, nella cui composizione entrano contemporaneamente K e Na, non sono adatti. I vetri difficili da fondere presentano particolari vantaggi come, ad esempio, il vetro francese (vetro duro) e vari tipi di vetro Jena, in particolare i numerati 59<sup>m</sup> e 16<sup>m</sup>.

4. Non c'è dubbio che a ogni temperatura  $t$  corrisponda una particolare posizione dei punti fondamentali o una particolare depressione  $\eta$  dello zero. Ne consegue la necessità di introdurre una correzione per la depressione del punto zero ad ogni lettura del termometro. È solo apportando questa correzione che si ottengono risultati concordanti, nella misura simultanea di temperature con termometri molto diversi dal punto di vista della composizione del vetro e delle dimensioni della depressione. Guillaume ha fornito una tabella di depressioni dello zero per diversi valori di  $t$  e per termometri in vetro duro; la depressione raggiunge quasi  $0,1^\circ$  per  $t = 100^\circ$ , Thiesen, Böttcher e altri ancora hanno dato formule empiriche, della forma  $\eta_t = at + bt^2$  per esempio; per il vetro di Jena numero 16<sup>m</sup>, Böttcher ha trovato  $\eta_t = 0,00071t + 0,00008t^2$ .

Schott (di Jena) ha fatto un grande passo avanti sulla questione nel 1897; costruì un termometro con un serbatoio di vetro, il cui effetto termico ritardato era piccolo (vetro da 16<sup>m</sup>); all'interno del serbatoio è stato saldato un piccolo anello di vetro (numero 335<sup>m</sup>) con un grande effetto termico ritardato. Le due azioni sul punto fisso si compensano a vicenda e, come ha mostrato la ricerca di Hoffmann, non si verifica, in questi termometri, nessuna depressione sensibile, nemmeno portandoli fino a  $300^\circ$ .

Marchis (1898-1901) si è occupato in modo del tutto speciale dello spostamento e della determinazione dei punti fondamentali. Si è basato sulle approfondite ricerche teoriche e sperimentali che ha svolto in merito all'influenza dell'alternanza di riscaldamento e raffreddamento sul volume di una data massa di vetro.

IV. INFLUENZA DELLA PRESSIONE SULLE INDICAZIONI DEI TERMOMETRI A MERCURIO. - La pressione esterna, che di solito consiste nella pressione dell'atmosfera e (quando si misura la temperatura di un liquido) di quella della colonna di liquido situata sopra il serbatoio del termometro, alza le indicazioni di quest'ultimo. L'innalzamento  $\beta$ , prodotto da una pressione di 1 millimetro di colonna di mercurio ( $0^\circ$  e latitudine  $45^\circ$ ), è chiamato *coefficiente di pressione esterna*.

La pressione interna è prodotta dalla colonna di mercurio e dipende dalla lunghezza di quest'ultima, dalla sua temperatura e dalla sua inclinazione sull'orizzonte; ha per effetto una riduzione delle indicazioni del termometro. La diminuzione  $\beta_i$  prodotta, come prima, da una pressione di 1 millimetro è chiamata *coefficiente di pressione interna*.

La pressione esterna  $P$ , che differisce dalla pressione normale di 760 mm, obbliga a introdurre una correzione  $\gamma_c = -\beta_c (P - 760)$ .

Siano  $l_t$  la lunghezza della colonna di mercurio contata a partire dalla metà del serbatoio alla temperatura misurata  $t^\circ$ ,  $\delta_t$  la densità del mercurio a  $t^\circ$  e  $\delta_0$  a  $0^\circ$ ,  $\alpha$  l'inclinazione dello stelo sull'orizzonte; si deve introdurre la correzione

$$\gamma_i = \beta_i l_t \frac{\delta_t}{\delta_0} \sin \alpha$$

La correzione totale  $\gamma$  dovuta alla pressione è

$$\gamma = \beta_i l_t \frac{\delta_t}{\delta_0} \sin \alpha - \beta_c (P - 760) \quad (2.21)$$

Questa correzione è maggiore quando nel termometro ci sono tracce di gas, che viene compresso al crescere della temperatura.

Il coefficiente  $\beta$  si determina con l'ausilio di particolari dispositivi, nei quali si osservano le indicazioni del termometro, sospeso in glicerina all'interno di un cilindro verticale posto alternativamente in comunicazione con l'aria esterna e con una pompa ad aria. La quantità  $\beta_c$  oscilla per diversi termometri tra  $0,0001^\circ$  e  $0,0004^\circ$ . Per i termometri in vetro duro, si ha  $\beta_c = 0,0001207^\circ$ ; per il termometro normale numero VII a Charlottenburg, si ha  $\beta_c = 0,0001522^\circ$ .

Il coefficiente  $\beta_i$  è un poco più grande di  $\beta_c$ , perché alla dilatazione del serbatoio si aggiunge pure la compressione della colonna di mercurio. Si può ammettere che si ha approssimativamente

$$\beta_i = \beta_c + 0,0000154$$

La determinazione diretta di  $\beta_i$  si effettua mediante osservazioni del termometro a  $100^\circ$  in posizioni verticale e orizzontale, e a tale scopo ci si può servire anche dello strumento rappresentato in figura 11. Uno speciale strumento è stato costruito a Charlottenburg per la misura di  $\beta_c$ . Per il termometro numero VII sopra menzionato, si è trovato  $\beta_i = 0,0001621$ ; la relazione tra  $\beta_c$  e  $\beta_i$  si è mostrata conforme a quella che si ottiene tenendo conto della compressione del mercurio.

## 7. Correzione per la colonna di mercurio esterna

Non sempre si può introdurre l'intero termometro nel mezzo di cui si vuole misurare la temperatura  $T$ . In questo caso la temperatura della colonna di mercurio che sporge all'esterno non è più  $T$ , e di conseguenza la sua lunghezza non è la stessa di quando l'intero termometro è nel mezzo dato. Occorre allora introdurre una correzione, che aumenta con la differenza tra la temperatura  $T$  e la temperatura  $\vartheta$  dell'aria esterna, e con la lunghezza della colonna sporgente o con il numero  $n$  di gradi che sono su questa parte della colonna. Indichiamo il coefficiente di dilatazione apparente del mercurio nel vetro con  $\alpha$ , la temperatura media della colonna sporgente con  $\tau$ , e la temperatura segnata dal termometro con  $t$ ; la grandezza cercata è evidentemente

$$T = t + \sigma = t + n\alpha (T - \tau) \quad (2.22)$$

Quando il valore di  $T - \tau$  è grande, si può scrivere  $t$  al posto di  $T$  nell'ultimo termine, cioè porre

$$T = t + n\alpha (t - \tau) \quad (2.23)$$

La formula (21) fornisce l'espressione più esatta

$$T = \frac{t - n\alpha\tau}{1 - n\alpha}$$

La correzione  $\sigma$  può essere molto grande; se si pone  $\alpha = 0,000155$ , si ottengono i valori seguenti per  $\sigma$ :

| $t - \tau$  | $n = 10$      | $n = 50$      | $n = 100$     |
|-------------|---------------|---------------|---------------|
| $10^\circ$  | $0,016^\circ$ | $0,078^\circ$ | $0,155^\circ$ |
| $50^\circ$  | $0,078^\circ$ | $0,388^\circ$ | $0,775^\circ$ |
| $100^\circ$ | $0,155^\circ$ | $0,755^\circ$ | $1,550^\circ$ |
| $150^\circ$ | $0,233^\circ$ | $1,163^\circ$ | $2,325^\circ$ |

Sfortunatamente, non esiste un metodo per la determinazione esatta della temperatura media  $\tau$  della colonna sporgente. A volte si pone vicino a questa colonna un altro termometro, in modo che il suo serbatoio sia vicino al centro della colonna, e si prende per  $\tau$  la temperatura indicata da questo termometro. Holtzmann pensa che, una volta determinato  $\tau$ , si deve prendere per  $\alpha$ , nelle (21) e (21,a), un valore più piccolo  $\alpha = 0,000135$ . Wüllner ha dato una formula più esatta per  $\sigma$ ; l'individuazione di quest'ultima è basata sulle leggi della distribuzione stazionaria della temperatura in un cilindro (stelo) scaldato a un'estremità; essa ha la forma seguente:

$$\tau = \vartheta + \frac{N(t - \tau)}{0,6755n\sqrt{\frac{p}{q}}}$$

dove  $\vartheta$  è la temperatura dell'aria ambiente,  $N$  il numero di divisioni della scala per unità di lunghezza,  $p$  il perimetro,  $q$  l'area della sezione trasversale del tubo del termometro.

Un metodo relativamente semplice è il seguente: invece della (21,a), ci si serve della formula

$$T = t + 0,000156(n - \beta)(t - \vartheta) \quad (2.24)$$

dove  $\beta$  è un numero costante, determinato empiricamente confrontando le temperature  $T$  e  $t$  del termometro, dapprima immerso interamente nel mezzo dato, poi presentante una colonna sporgente all'esterno corrispondente a  $n$  divisioni della scala.

Guillaume ha proposto un metodo molto ingegnoso per l'introduzione della correzione; è stato perfezionato da Mahlke.

Tutti i metodi citati non danno valori esatti per la correzione cercata  $\sigma$ ; occorre quindi, nelle misure precise, cercare di evitare di avere una colonna sporgente, sostituendo, ad esempio, il termometro a mercurio con una coppia termoelettrica o, se possibile, con un termometro a scala ridotta (vedi § 9).

## 8. Confronto di termometri a mercurio tra loro e con il normale termometro a idrogeno

Abbiamo già detto che ogni termometro, basato sull'osservazione di una certa grandezza fisica  $S$ , corrisponde ad una specifica scala di temperatura, e che tutte queste scale, in generale, coincidono tra loro e con la scala normale del termometro a idrogeno solo nei due punti fondamentali  $0^\circ$  e  $100^\circ$ . Per passare dall'indicazione  $t$  di un dato termometro all'indicazione  $T$  del termometro a idrogeno, è necessario aggiungere a  $t$  una certa correzione  $\eta$  [vedi (6)], tale che

$$\eta = T - t \quad (2.25)$$

Nell'enumerazione delle circostanze che influenzano le indicazioni termometri a liquido, abbiamo indicato ancora alla numero V la necessità di introdurre questa correzione. Infine, spiegando l'importanza della calibrazione dei tubi termometrici, abbiamo mostrato come la correzione della calibrazione consenta di riportare una scala i cui gradi hanno la stessa lunghezza su una scala perfettamente determinata, ideale come abbiamo detto, in cui le divisioni corrispondono a volumi uguali del tubo. Tutte le correzioni, che abbiamo considerato finora, servono solo a ridurre le letture dirette a questa scala ideale.

Le correzioni  $\eta$ , che servono a ridurre le indicazioni del termometro, secondo la sua scala ideale, a quelle della normale scala dell'idrogeno, *dipendono esclusivamente, per termometri a mercurio, dalla natura del vetro*. Molta attenzione è stata prestata al confronto tra le scale dei termometri a mercurio e con le scale dei termometri ad aria e ad idrogeno. Teoricamente, la differenza tra queste scale può essere spiegata come segue. Sia  $V_0$  il volume a  $0^\circ$  del serbatoio e del tubo fino alla divisione 0,  $v_0$  il volume di una divisione della scala (ideale) a  $0^\circ$ ,  $\alpha_{100}$  e  $\alpha_T$  i coefficienti

medi di dilatazione del mercurio tra  $0^\circ$  e  $100^\circ$  e tra  $0^\circ$  e  $T^\circ$ ,  $\beta_{100}$  e  $\beta_T$  le stesse grandezze per il vetro. La dilatazione osservabile del mercurio, quando si scalda da  $0^\circ$  a  $100^\circ$ , cioè il volume del mercurio che si trova al di sopra dello zero, è evidentemente uguale a  $100V_0(\alpha_{100} - \beta_{100})$ ; esso riempie 100 divisioni della scala, ognuna delle quali ha una capacità di  $v_0(1 + 100\beta_{100})$ ; si ha quindi l'uguaglianza

$$V_0(\alpha_{100} - \beta_{100}) = v_0(1 + 100\beta_{100})$$

Se si scalda il termometro fino alla temperatura vera  $T^\circ$ , il volume di mercurio  $V_0T(\alpha_T - \beta_T)$  si innalza al di sopra dello zero e occupa  $t$  divisioni della scala, ognuna delle quali possiede una capacità uguale a  $v_0(1 + T\beta_T)$ . Ne consegue

$$V_0T(\alpha_T - \beta_T) = v_0(1 + T\beta_T)$$

Dividendo questa uguaglianza con la precedente, si ha

$$T = t \frac{\alpha_{100} - \beta_{100}}{\alpha_T - \beta_T} \cdot \frac{1 + T\beta_T}{1 + 100\beta_{100}} \quad (2.26)$$

L'ultimo fattore differisce sempre molto poco dall'unità, di modo che si può porre

$$T = t \frac{\alpha_{100} - \beta_{100}}{\alpha_T - \beta_T} \quad (2.27)$$

I coefficienti di dilatazione del mercurio e del vetro sono diversi: di conseguenza il fattore di  $t$  non è uguale all'unità e  $t$  non è uguale a  $T$ .

I coefficienti medi di dilatazione possono essere messi nella forma empirica

$$\begin{aligned} \alpha_T &= \alpha_0 + \alpha_1 T + \alpha_2 T^2 \\ \beta_T &= \beta_0 + \beta_1 T + \beta_2 T^2 \end{aligned}$$

Introducendo queste espressioni e le loro analoghe per  $T = 100$  nella (25), si ha

$$T = t \frac{(\alpha_0 - \beta_0) + 100(\alpha_1 - \beta_1) + 100^2(\alpha_2 - \beta_2)}{(\alpha_0 - \beta_0) + T(\alpha_1 - \beta_1) + T^2(\alpha_2 - \beta_2)}$$

Effettuiamo la divisione, tenendo conto che  $\alpha_1$  e  $\beta_1$  sono piccoli rispetto a  $\alpha_0$  e  $\beta_0$ ; otteniamo

$$T = t \left[ 1 + (100 - T) \frac{\alpha_1 - \beta_1}{\alpha_0 - \beta_0} + (100^2 - T^2) \frac{\alpha_2 - \beta_2}{\alpha_0 - \beta_0} \right] \quad (2.28)$$

Si può, nelle parentesi, sostituire  $T$  con  $t$ , e si trova allora per la correzione cercata  $\eta$

$$\eta = T - t = t(100 - t) \frac{\alpha_1 - \beta_1}{\alpha_0 - \beta_0} \left[ 1 + (100 + t) \frac{\alpha_2 - \beta_2}{\alpha_0 - \beta_0} \right] \quad (2.29)$$

Si può porre per il mercurio

$$\alpha_0 = 18116 \cdot 10^{-8} \quad \alpha_1 = 115 \cdot 10^{-10} \quad \alpha_2 = 212 \cdot 10^{-13}$$

per il vetro di Saint-Gobain

$$\beta_0 = 2142 \cdot 10^{-8} \quad \beta_1 = 237 \cdot 10^{-10} \quad \beta_2 = 0$$

Risulta quindi evidente che, per  $t$  tra  $0^\circ$  e  $100^\circ$ , la correzione  $\eta$  è  $< 0$ , cioè  $t > T$ ; tutte le divisioni della scala ideale del termometro si trovano al di sopra di quelle della scala normale.

Per  $t > 100^\circ$ , la correzione diventa positiva, cioè le indicazioni del termometro a mercurio sono troppo basse.

Si utilizzano oggi, per il confronto dei termometri a mercurio, di particolari strumenti detti comparatori, che possono essere orizzontali o verticali. Il comparatore orizzontale, utilizzato da Chappuis per il confronto dei termometri a mercurio con il termometro a idrogeno e altri termometri a gas è già stato descritto. Può essere utilizzato anche per confrontare tra loro i termometri a mercurio. La costanza della temperatura dell'acqua, che scorre attraverso il comparatore, è mantenuta da appositi dispositivi detti *termostati* (vedi sotto). A Charlottenburg ci sono due comparatori, uno verticale e l'altro orizzontale, descritti da Thiesen, Scheel e Sell nel 1895.

Regnault ha confrontato le indicazioni del termometro ad aria con quelle di vari termometri a mercurio a temperature superiori a  $100^\circ$ . Diamo di seguito alcuni suoi dati:

| Termometro<br>ad aria | Termometri a mercurio      |                |                |                 |
|-----------------------|----------------------------|----------------|----------------|-----------------|
|                       | Cristallo<br>Choisy-le-Roy | Vetro comune   | Vetro verde    | Vetro di Svezia |
| $100^\circ$           | $100,00^\circ$             | $100,00^\circ$ | $100,00^\circ$ | $100,00^\circ$  |
| $150^\circ$           | $150,40^\circ$             | $149,80^\circ$ | $150,30^\circ$ | $150,15^\circ$  |
| $200^\circ$           | $201,25^\circ$             | $199,70^\circ$ | $200,80^\circ$ | $200,50^\circ$  |
| $260^\circ$           | $253,00^\circ$             | $250,05^\circ$ | $251,85^\circ$ | $251,44^\circ$  |
| $290^\circ$           | $295,10^\circ$             | $290,80^\circ$ | $293,30^\circ$ | —               |
| $350^\circ$           | $360,50^\circ$             | $334,00^\circ$ | —              | —               |

Isidore Pierre (1842) fu il primo a dimostrare che tra  $0^\circ$  e  $100^\circ$  diversi termometri a mercurio non danno le stesse indicazioni. Successivamente, Recknagel ha confrontato un termometro a mercurio (fatto di vetro della Turingia) con il termometro ad aria tra  $0^\circ$  e  $100^\circ$ , e ha trovato che tra  $40^\circ$  e  $50^\circ$  il termometro a mercurio era superiore di  $0^\circ,2$ .

Confronti metodici di termometri a mercurio con il termometro a gas, e con determinazione precisa della composizione chimica del vetro del primo, sono stati effettuati da Wiebe e Böttcher, Mareck, Guillaume, Chappuis, e, più recentemente, da Thiesen, Scheel e Sell in collaborazione. Wiebe ha fornito una tabella per il confronto del comportamento dei termometri in vetro di Jena, vetro duro francese e cristallo inglese. Wiebe e Böttcher, così come Mareck, hanno confrontato i termometri a mercurio in vetro di Jena con il termometro ad aria. Guillaume ha redatto una tabella, che indica le differenze di indicazione dei termometri in cristallo duro e vetro duro francese.

Chappuis ha compiuto un passo molto importante sulla questione, confrontando, con il metodo descritto in precedenza, le indicazioni del termometro a mercurio in vetro duro con quelle del termometro a idrogeno e riducendo così la scala del termometro a mercurio alla scala normale, che, come già detto, non si discosta sensibilmente dalla scala assoluta di Thomson. Anche Thiesen, Scheel e Sell (a Charlottenburg) hanno ulteriormente confrontato i termometri in vetro di Jena  $16^m$  e  $59^m$  (boro silicato) e in vetro duro francese.

Infine Grützmacher (1895) ed in particolare Lemke (1899) fecero un confronto diretto dei termometri a mercurio in vetro di Jena n°  $5^m$  con il termometro a gas. Lemke trovò tra  $100^\circ$  e  $200^\circ$  delle correzioni che, a  $200^\circ$ , raggiungono  $0,67^\circ$ .

*Si può attualmente ridurre alla scala normale di temperatura le indicazioni dei termometri realizzate con quattro tipi di vetro: cristallo duro francese, vetro duro, vetri di Jena n°  $16^m$  e  $59^m$ .*

Di seguito diamo le principali differenze tra le indicazioni di questi termometri:

|                         |                    |   |          |       |
|-------------------------|--------------------|---|----------|-------|
| Cristallo duro francese | Vetro duro         | = | +0,031°  | a 50° |
| Vetro duro              | H                  | = | -0,233°  | -25°  |
| Vetro duro              | n° 16 <sup>m</sup> | = | +0,107°  | +40°  |
|                         |                    | = | -0,0129° | 50°   |
| Vetro duro              | n° 59 <sup>m</sup> | = | +0,0769° | 50°   |
| n° 16 <sup>m</sup>      | n° 59 <sup>m</sup> | = | 0,0899°  | 50°   |

Indichiamo anche una rappresentazione grafica dei risultati del confronto di tre termometri a mercurio e due termometri a gas (Az e  $CO_2$ ) con il normale termometro a idrogeno prodotto da Chappuis. In figura 16 l'asse delle ascisse rappresenta la scala del termometro a idrogeno; le ordinate danno gli scarti delle scale dei cinque termometri. Ogni divisione sulle ascisse corrisponde a  $10^\circ$ , sulla ordinate a  $0,05^\circ$ .

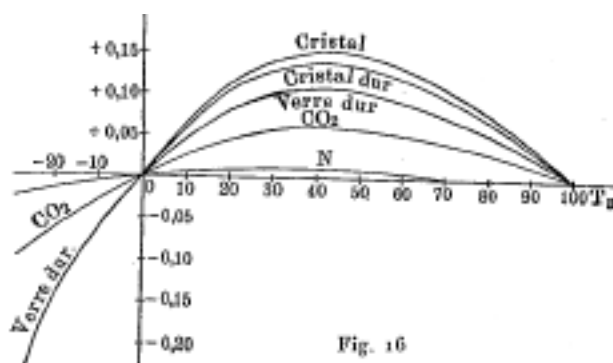


Fig. 16

## 9. Termometri per usi speciali

Considereremo la costruzione di alcuni termometri a liquido, che differiscono dal termometro ordinario a mercurio che abbiamo appena studiato.

I. TERMOMETRI A SCALA RIDOTTA - L'accorciamento dello stelo del termometro ha molti vantaggi; diminuisce la fragilità dello strumento e, ciò che è particolarmente importante in molti casi, la lunghezza della colonna sporgente.

Quando un termometro deve essere sensibile, cioè avere divisioni lunghe, e deve contemporaneamente servire alla determinazione di alte temperature (fino a  $300^\circ$ , per esempio), la sua lunghezza diventa enorme (raggiunge il metro), se si vuole tracciare sulla sua scala tutte le divisioni da  $0^\circ$ . Si accorciano quindi spesso i termometri con i quali dobbiamo misurare esclusivamente temperature oscillanti tra limiti ristretti.

Descriveremo prima alcune forme di termometri accorciati, che mostrano i due punti fondamentali ( $0^\circ$  e  $100^\circ$ ) sulla loro scala.

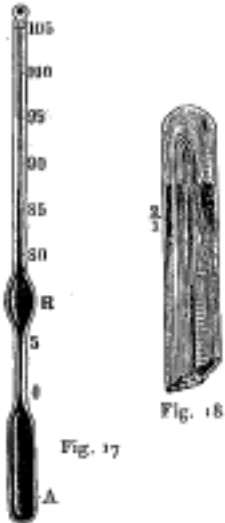
1. Il termometro utilizzato in ipsometria per determinare la temperatura di ebollizione dell'acqua a grandi altitudini è rappresentato dalla figura 17. Sulla sua scala è indicato il punto fondamentale  $0^\circ$ ; segue poi un rigonfiamento R, che si riempie di mercurio ad un'elevazione della temperatura che raggiunge circa  $80^\circ$ , dopo di che la scala si prolunga fino a  $105^\circ$ .

2. Il termometro utilizzato in *calorimetria* (nel metodo delle mescolanze) serve ad effettuare misure di temperatura comprese tra  $15^\circ$  e  $25^\circ$  e tra  $95^\circ$  e  $100^\circ$ . Sulla sua scala si riportano prima le divisioni intorno allo zero, poi un rigonfiamento, e le divisioni da  $15^\circ$  a  $25^\circ$ , poi un secondo rigonfiamento ed infine le divisioni da  $95^\circ$  a  $105^\circ$  circa.

3. Per la misura delle alte temperature si utilizzano termometri che mostrano le divisioni intorno a  $0^\circ$ , poi un rigonfiamento, poi le divisioni intorno a  $100^\circ$  ed infine uno o più rigonfiamenti, a seconda dei limiti entro i quali si trovano le temperature da misurare. Per la determinazione dei punti fondamentali al di sopra di  $100^\circ$ , si possono utilizzare le temperature di ebollizione

della naftalina ( $C^{10}H^8$ ) e del benzofenone ( $(C^6H^5)^2CO$ ). Crafts ha determinato questi punti a diverse pressioni atmosferiche; a pressione normale di 760 millimetri, la prima di queste sostanze bolle a  $218^\circ$ , la seconda a  $306^\circ$ .

Figura 2.3: \*



4. Termometro di Walfredin. Walfredin ha costruito nel 1840 un termometro che chiamò metastatico e la cui parte superiore è rappresentata nella figura 18. Ogni scala di questo termometro non include più di tre o quattro gradi, ma è così lungo che le letture possono scendere fino a  $0,001^\circ$ . Il significato assoluto dei gradi può essere modificato a piacere, a seconda della temperatura alla quale si deve effettuare la misura; ciò si ottiene facendo passare la quantità in eccesso di mercurio nel serbatoio superiore. Il tubo capillare termina superiormente in una parte allungata e curva. Se si desidera osservare temperature elevate, si riscalda il termometro un po' al di sopra di queste temperature e il mercurio scorre quindi attraverso la punta nel serbatoio superiore. Per passare a temperature più basse è necessario invertire il termometro; l'estremità del tubo si immerge poi nel mercurio che si trova nel serbatoio superiore e, facendo raffreddare lentamente il termometro, il mercurio rientra in parte, per un effetto di coesione, nello stelo che si riempie di nuovo. La lunghezza di un grado dipende evidentemente dalla quantità di mercurio che partecipa alla dilatazione, e di conseguenza anche dalla temperatura osservata. Le

importanti variazioni che ne derivano, nelle indicazioni del termometro, hanno impedito a questo strumento di diventare ampiamente disponibile. Scheurer-Kestner ha, tuttavia, recentemente mostrato come può essere introdotta una correzione corrispondente, che rende questo strumento comodo e utile.

Pernet e, in particolare, Beckmann hanno realizzato delle varianti di questo termometro. La parte superiore del termometro di Beckmann è rappresentata dalla figura 19. Imprimendo piccoli scuotimenti sul termometro, si possono far cadere gocce di mercurio dalla parte superiore del serbatoio nella parte inferiore. Recentemente Beckmann (1905) ha ulteriormente modificato e migliorato il proprio termometro.

II. TERMOMETRI AD ALCOOL E TERMOMETRI AD ALTRI LIQUIDI. - L'alcool possiede sul mercurio il vantaggio di rimanere liquido alle temperature più basse dove il mercurio congela. I difetti del termometro ad alcool consistono dapprima nel fatto che le pareti del tubo sono bagnate, e poi che il punto fondamentale superiore non può essere determinato, bollendo l'alcool a  $79^\circ$ . Quest'ultimo difetto può essere evitato, sostituendo l'alcool con il toluolo, il cui coefficiente di dilatazione varia poco con la temperatura, e si può ottenere molto puro; questo liquido bolle a  $111^\circ$  e non congela anche a  $-80^\circ$ . Il toluolo è stato proposto per la prima volta da Louguinine. Chappuis ha trovato che differenti termometri a toluolo danno risultati perfettamente concordi tra loro (qualche centesimo di grado di differenza fino a  $-70^\circ$ ). Ha pure confrontato i termometri ad alcool e a toluolo con il termometro a idrogeno. Gli scarti erano molto importanti, ma, come già osservato, si trovano perfettamente costanti per il toluolo. Diamo qui sotto alcuni valori al riguardo:

Figura 2.4: \*



Fig. 19

| Idrogeno    | Toluolo        | Alcool puro    |
|-------------|----------------|----------------|
| $0^\circ$   | $0^\circ$      | $0^\circ$      |
| $-10^\circ$ | $-8,54^\circ$  | $-9,44^\circ$  |
| $-20^\circ$ | $-16,90^\circ$ | $-18,45^\circ$ |
| $-40^\circ$ | $-33,15^\circ$ | $-36,30^\circ$ |
| $-60^\circ$ | $-48,90^\circ$ | $-53,71^\circ$ |
| $-70^\circ$ | $-56,63^\circ$ | $-62,31^\circ$ |

Anche Jolly e White hanno confrontato il termometro ad alcool con quello ad aria.

Kohlrausch ha indicato l'etere di petrolio come liquido termometrico; non si congela ancora a  $-188^{\circ}$ ; il suo volume a  $-188^{\circ}$  è  $\frac{4}{5}$  del volume a  $0^{\circ}$  e  $\frac{3}{4}$  del volume a  $+30^{\circ}$ . Holborn e Baudain (1901) si sono occupati della costruzione di termometri a etere di petrolio. Baudain ha utilizzato a tale scopo un liquido la cui densità a  $15^{\circ}$  era uguale a 0,647; restava perfettamente trasparente fino alla temperatura dell'aria liquida (circa  $-190^{\circ}$ ).

Baly e Chorley, e dopo di loro Wiebe, hanno proposto di sostituire il mercurio con una lega di *K* e *Na*, per la misura di temperature elevate (fino a  $550^{\circ}$ ).



fig. 20

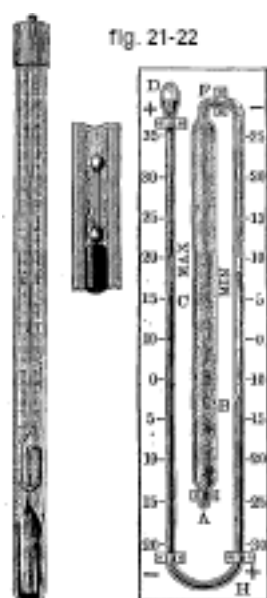
Marchis ha costruito un termometro a mercurio con un serbatoio in platino; i punti fondamentali si sono mostrati infatti costanti in un tale termometro e non si notavano depressioni dello zero scaldando fino a  $100^{\circ}$ .

III. TERMOMETRI A MASSIMO E A MINIMO. - La figura 20 indica come sono costruiti i termometri a massima e a minima di Rutherford. La temperatura massima, in un dato intervallo di tempo, viene letta sul termometro a mercurio AB, nel quale scorre liberamente un cilindretto di acciaio S. Il mercurio, dilatandosi, spinge davanti a sé questo indice; questo si ferma non appena il mercurio cessa di dilatarsi, ma, siccome non vi è aderenza tra questo liquido e l'acciaio, l'indice rimane nello stesso punto dello stelo (disposto orizzontalmente), quando il mercurio si ritira. La temperatura minima è determinata dal termometro ad alcool Cd, che contiene un piccolo cilindro di vetro *g*. Quando la temperatura di abbassa, la colonna liquida trasporta con sé l'indice, che vi aderisce leggermente. Al contrario, quando la temperatura si innalza, l'alcool si dilata e passa tra la parete del tubo e l'indice, che rimane così nel punto corrispondente alla massima contrazione.

La figura 21 rappresenta il termometro impiegato in medicina per la misura della temperatura del corpo umano; contiene una bolla d'aria tra la corta colonna di mercurio e il resto della massa di mercurio. Quando vi è un riscaldamento, la colonna di mercurio si sposta, e, quando poi si raffredda, essa rimane sul posto.

La figura 22 rappresenta un termometro oggi molto diffuso, soprattutto in Germania. Il serbatoio AF e una parte del tubo FH sono riempiti di alcool (o di creosoto); viene poi una colonna di mercurio BHC e infine di nuovo alcool, che riempie in parte il serbatoio D. Piccoli tubi stretti in vetro, contenenti ciascuno un piccolo pezzo di filo di ferro, sono spostati dalle estremità B e C della colonna di mercurio, e rimangono sul posto quando B o C se ne allontanano. Si riportano con una calamita i due indici fino alle estremità B e C della colonna di mercurio, quando inizia un nuovo periodo di tempo per il quale si devono determinare le temperature massime e minime.

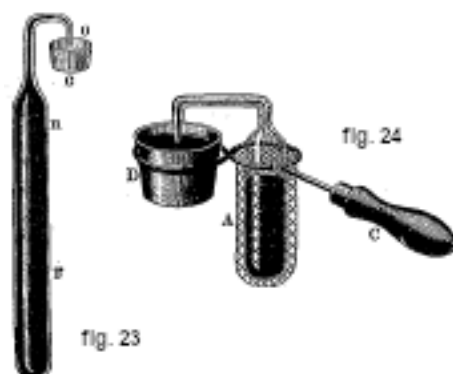




## 10. Termometro a peso

Il termometro a peso (fig. 23), si compone di un serbatoio di vetro  $rn$ , dotato di un piccolo tubo stretto e ricurvo, la cui estremità pesca in una vaschetta  $c$ . Per maggiore comodità, si pone il serbatoio in un reticella metallica (fig. 24), fissata a un anello sostenuto da una impugnatura  $C$ ; al primo anello ne è fissato un altro, che supporta la vaschetta  $D$  e forma un tutt'uno con l'impugnatura.

Si determina dapprima il peso  $p$  di tutto il dispositivo (soltanto vaschetta, reticella e impugnatura) senza mercurio. Si versa poi del mercurio in  $D$  e si riempie completamente il serbatoio  $A$  e l'intero tubo, dopo aver eliminato l'aria alternando riscaldamento e raffreddamento. Il dispositivo è allora circondato da ghiaccio fondente, rimanendo l'estremità del tubo immersa nel mercurio presente in  $D$ . Dopo 20 minuti circa, si toglie il mercurio in eccesso della vaschetta  $D$  che si rimette a posto e si pesa l'intero dispositivo, senza tener conto che alla temperatura ambiente ordinaria una parte del mercurio scorre in  $D$ . Se si sottrae ora dal peso del dispositivo il peso  $p$  di quando è vuoto, si ottiene il peso  $P_0$  del mercurio che riempie il termometro a  $0^\circ$  fino all'apertura del tubo. Le quantità  $P_0$  e  $p$  si devono determinare, per il termometro dato, solo una volta per tutte.



Per misurare la temperatura  $t$  di uno spazio qualunque, si riempie lo strumento a  $0^\circ$  (il peso del mercurio è allora  $P_0$ ) e lo si porta poi nello spazio dato. Supponiamo che si abbia  $t > 0^\circ$ ; una parte del mercurio, che riempiva il recipiente a  $0^\circ$ , scorre allora nella vaschetta  $D$ . Si toglie questo mercurio e si ripesa l'intero dispositivo. Sottraendo dal peso così ottenuto il peso dello strumento vuoto, si ottiene il peso  $P_t$  del mercurio che riempiva il serbatoio e il tubo a  $t^\circ$ .

Se i coefficienti medi di dilatazione  $\alpha_t$  del mercurio e  $\beta_t$  del vetro sono noti tra  $0^\circ$  e  $t^\circ$  in funzione della temperatura  $t$ , la relazione tra le grandezze  $p, P_0, P_t, \alpha_t, \beta_t$  e  $t$  si stabilisce nel modo seguente.

Il volume  $V_0$  del serbatoio e del tubo era riempito a  $0^\circ$  di mercurio, il cui peso era  $P_0$ . Ne segue che si ha

$$V_0 = \frac{P_0}{\delta_0}$$

dove  $\delta_0$  è la densità del mercurio a  $0^\circ$ .

A  $t^\circ$  questo volume è divenuto

$$V_t = V_0 (1 + t\beta_t) = \frac{P_0}{\delta_0} (1 + t\beta_t)$$

Questo volume è riempito da  $P_t$  unità di peso di mercurio che si trovano alla temperatura  $t$ . Il volume di questo mercurio a  $0^\circ$  è uguale a  $P_t/\delta_0$  e a  $t^\circ$  vale

$$\frac{P_t}{\delta_0} (1 + t\alpha_t)$$

Uguagliando questa espressione al volume  $V_t$  ed eliminando  $\delta_0$ , si ottiene la relazione cercata

$$P_t (1 + t\alpha_t) = P_0 (1 + t\beta_t) \quad (2.30)$$

Questa equazione dà

$$t = \frac{P_0 - P_t}{P_t\alpha_t - P_0\beta_t} \quad (2.31)$$

Abbiamo assunto  $\alpha_t$  e  $\beta_t$  noti in funzione della temperatura; dopo aver preso, per  $\alpha_t$  e  $\beta_t$ , valori che corrispondono approssimativamente all'incognita  $t$ , possiamo calcolare  $t$  con la formula (28), e poi di nuovo più esattamente, dando ad  $\alpha_t$  e  $\beta_t$  i valori corrispondente alla  $t$  trovata. Questo calcolo può essere ripetuto una terza volta per una maggiore precisione.

La formula si semplifica molto se si introduce il coefficiente medio  $\gamma_t$  di dilatazione apparente del mercurio. Un volume unitario di mercurio a  $0^\circ$  occupa a  $t^\circ$  un volume reale  $1 + \alpha_t t$  che, per effetto della dilatazione dell'involucro è apparentemente ridotto di  $(1 + \beta_t t)$  volte e indica un volume apparente  $1 + \gamma_t t$ . Si ha quindi

$$1 + \gamma_t t = \frac{1 + \alpha_t t}{1 + \beta_t t} \quad (2.32)$$

Si ricava, per dilatazioni molto piccole,  $\gamma_t = \alpha_t - \beta_t$  (crf. 11). Invece della (27), abbiamo ora

$$P_t (1 + \gamma_t t) = P_0 \quad (2.33)$$

da cui

$$t = \frac{P_0 - P_t}{\gamma_t P_t} \quad (2.34)$$

Si può considerare approssimativamente  $\gamma_t$  come una grandezza costante, che porremo uguale a  $1/c$ ; si ha allora

$$t = C \frac{P_0 - P_t}{P_t} \quad (2.35)$$

Il coefficiente  $C$  può essere determinato una volta per tutte dall'osservazione a  $100^\circ$ ; se  $P_{100}$  è il peso del mercurio che rimane a  $100^\circ$  nello strumento, si ricava dalla (32), ponendo  $t = 100^\circ$ ,

$$C = 100 \frac{P_{100}}{P_0 - P_{100}}$$

Nella (32),  $C$  e  $P_0$  sono quantità costanti per lo strumento dato; di conseguenza si trova la temperatura desiderata  $t$  determinando solo il peso  $P_t$  del mercurio che riempie il dispositivo a  $t^\circ$ , e calcolando  $t$  con la formula (32).

## 11. Altri metodi di misura delle temperature che non sono molto elevate. Termoscopi

Abbiamo visto che, in teoria, si può impiegare, per la misura delle temperature, una qualsiasi grandezza fisica  $S$ , che varia, in date condizioni, secondo una determinata legge, in funzione della temperatura reale  $t$ . Se questa legge è del tutto nota o se si è trovato, per confronto empirico, un metodo per passare dalla scala dell'apparecchio con cui misuriamo  $S$  alla scala normale del termometro a idrogeno, allora la quantità  $S$  può anche servire a misurare le temperature. Abbiamo finora considerato i casi in cui il ruolo della grandezza  $S$  era svolto dal volume del liquido o dalla pressione del gas. Considereremo ora alcuni metodi, che sono pure utilizzati per misurare le temperature non troppo elevate. La descrizione degli strumenti utilizzati a tale scopo sarà data in seguito; inoltre, non si può tracciare una linea di demarcazione ben definita al riguardo.

I. METODO TERMOELETTTRICO. - Abbiamo già avuto occasione nel volume II di introdurre la nozione di termoelettricità. Se si saldano due diversi fili metallici M e N e se le loro estremità sono unite dai conduttori a galvanometro sensibile, nel circuito chiuso compare una corrente, quando la temperatura  $t_0$  della saldatura dei metalli M ed N non è uguale alla temperatura  $t_0$  dei punti di giunzione di questi metalli con i conduttori (solitamente in rame). La forza elettromotrice  $E$ , e di conseguenza anche l'intensità di corrente  $i$  ad essa proporzionale, per una resistenza generale invariabile del circuito, può essere espressa sotto forma di una determinata funzione quadratica delle temperature  $t$  e  $t_0$ ; è in ciò che consiste la legge di Avernarius (di Kiev), a volte erroneamente attribuita a Tait. La forma di questa funzione è la seguente:

$$E = a(t - t_0) + b(t_2 - t_0^2) \quad (2.36)$$

Se supponiamo che i punti di giunzione dei metalli M e N ai conduttori siano nel ghiaccio in fusione, si ha  $t_0 = 0$  e la formula

$$E = at + bt^2 \quad (2.37)$$

che esprime infatti, per molte coppie termoelettriche e con sufficiente esattezza, la legge delle forze termo elettromotrici. I coefficienti  $a$  e  $b$  devono essere determinati empiricamente confrontando le indicazioni del galvanometro, che serve a misurare la grandezza  $E$ , con le indicazioni di un altro dispositivo misuratore di temperatura e già verificato, come ad esempio, un termometro a mercurio o a gas.

Per misurare la temperatura di un qualsiasi mezzo, si pone la saldatura dei metalli M e N, si circondano con ghiaccio fondente i punti di giunzione di questi metalli con i conduttori che vanno al galvanometro e si determina la temperatura  $t$  mediante la formula (34). Riteniamo superfluo approfondire qui i dettagli, soprattutto perché il metodo in esame è oggi ampiamente utilizzato per misurare le alte temperature, di cui parleremo più avanti nel § 13. Per temperature ordinarie o che non sono molto alte, tra  $0^\circ$  e  $200^\circ$ , Palmer (1905) ha studiato il termoelemento formato da ferro dolce e una nuova lega "Advance" (55% Cu, 44,4% Ni, 0,6% Fe). Ha trovato che con questo elemento le temperature a partire da  $0^\circ$  possono essere determinate con una precisione relativa dello 0,04%.

II. RESISTENZA ELETTRICA. - La resistenza elettrica di tutti i metalli varia con la temperatura. Quindi, se conosciamo la relazione che lega queste due grandezze, anche sotto forma di relazione empirica, tabella o curva di interpolazione, si può utilizzare, per la misura delle temperature la resistenza di un pezzo di metallo, di un filo metallico, ad esempio, arrotolato in una bobina per occupare meno spazio, che si inserisce nel mezzo, di cui si vuole determinare la temperatura, misurando la resistenza del filo. Torneremo su questo metodo nella descrizione dei pirometri. Il bolometro già descritto nel volume II si basa su un principio simile. La dipendenza tra resistenza elettrica e la temperatura è stata spesso utilizzata per costruire tele termometri, che servono a

misurare la temperatura in punti lontani, ad esempio sul fondo del mare; dispositivi di questo tipo sono dovuti a Siemens, Braun, Pulhj, Knudsen e altri ancora.

III. Meslin (1902) ha proposto di utilizzare la forza elettromotrice dell'elemento di Latimer Clark (T. IV, elementi normali) per misurare la temperatura dello spazio in cui si trova questo elemento.

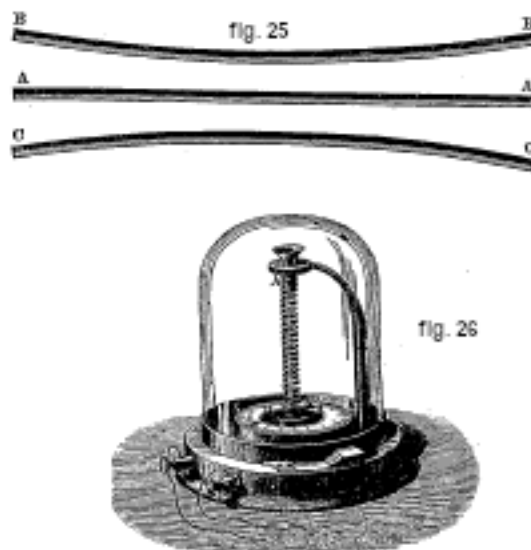
IV. Berthelot ha proposto un metodo interessante per determinare la temperatura di un gas secondo il suo indice di rifrazione  $n$ ; il vantaggio di questo metodo sta nel fatto che l'azione della temperatura sull'involucro non ha alcun ruolo. Abbiamo visto nel Volume II che, per un gas dato,  $n-1/d$  (dove  $d$  indica la densità del gas) è costante e mantiene lo stesso valore al variare della pressione e della temperatura. Un raggio di luce viene diviso utilizzando una lamina spessa di Jamin (Volume II) in due raggi, che attraversano due tubi paralleli chiusi da lamine di vetro e riempiti con lo stesso gas. Attraversando i tubi, i raggi interferiscono (lasciamo da parte i dettagli) e danno origine a una serie di frange. Si annota la posizione della frangia centrale, quando il gas si trova nei due tubi alla stessa pressione e alla stessa temperatura. La parte mediana di uno di questi tubi viene quindi posta nel mezzo dove prevale la temperatura da misurare, ad esempio in un contenitore particolare contenente il vapore di un liquido qualunque in ebollizione; le estremità dei tubi sono raffreddate ad acqua. Le frange interferenziali si spostano, ma possono, quando il gas viene pompato nell'altro tubo, essere riportate nella loro posizione originaria. La densità del gas nel secondo tubo è allora uguale alla densità media del gas nel primo. Berthelot ha fornito delle formule che permettono di calcolare la temperatura  $T$  del mezzo del primo tubo, quando si conosce la temperatura  $t$  delle sue estremità. Gli esperimenti con i vapori di alcool, acqua e di anilina hanno dato buoni risultati; le temperature misurate erano di circa  $78^\circ$ ,  $100^\circ$  e  $184^\circ$ .

V. TERMOSCOPI BASATI SULL'OSSERVAZIONE DEL PUNTO DI FUSIONE DI DIVERSE MISCELE E LEGHE FACILMENTE FUSIBILI. - Coleman ha preparato una serie di miscele di acqua e glicerina, che congelano a temperature fisse comprese tra  $-37^\circ$  e  $0^\circ$ , e una serie di miscele di paraffina con altre sostanze, che fondono tra  $+5^\circ$  e  $+38^\circ$ . In base al numero d'ordine della miscela che congela o diventa liquida alla temperatura desiderata, si può valutare approssimativamente quest'ultima.

VI. Una serie di strumenti si basa sulla dilatazione dei corpi solidi e soprattutto sulla *dilatazione ineguale di diversi corpi solidi*. Quando due strisce di metalli diversi vengono sovrapposte e saldate o rivettate insieme per tutta la loro lunghezza, la forma della doppia striscia cambia con la temperatura, le due parti che la costituiscono non si dilatano o non si contraggono, in genere, allo stesso modo. La banda si piega, quando la si riscalda sul lato del metallo che ha il coefficiente di dilatazione più piccolo, e sul lato opposto quando viene raffreddata. In fig. 25, AA rappresenta una striscia così formata, che è rettilinea a una certa temperatura. Supponendo che la banda chiara rappresenti il metallo che ha il maggiore coefficiente di dilatazione, la doppia banda assume, riscaldata, la forma BB, raffreddata la forma CC.

Invece di due strisce di metallo, si può anche usare una banda in ebanite e un'altra in avorio.

La figura 26 rappresenta il termometro metallico di Bréguet. È formato da tre lamine sovrapposte e saldate insieme per tutta la loro lunghezza, che viene passata al laminatoio per formare un solo nastro molto sottile, nel quale una striscia d'oro si trova tra una d'argento, più dilatabile, e una di platino, che lo è meno. Il tutto contornato a elica si arrotola, quando è riscaldato, sul lato del platino che occupa la faccia interna. È fissato, per una delle sue estremità, al punto A, sotto una campana di vetro.



All'altra estremità è fissato un ago orizzontale, la cui punta si sposta, al variare della temperatura, lungo la scala circolare NN; le divisioni di quest'ultima sono tracciate per confronto con le indicazioni di un altro termometro, ad esempio un termometro a mercurio.

Esistono numerosi termometri e termografi di varie forme, che si basano sullo stesso principio. I termografi vengono utilizzati nelle stazioni meteorologiche per registrare in modo continuo la temperatura dell'aria.

## 12. Pirometri. Misura delle alte temperature

Gli strumenti che servono per la misura delle alte temperature (sopra i  $300^{\circ}$  per esempio) sono chiamati *pirometri*, e la parte corrispondente della Fisica sperimentale è chiamata *pirometria*. Quando la termometria ordinaria tra  $0^{\circ}$  e  $100^{\circ}$  e nelle vicinanze di questi limiti ebbe fatto, grazie al lavoro di Guillaume, Chappuis, Thiesen, Pernet, Holborn e Day, ecc., i progressi di cui abbiamo parlato, ed giunse a un grado di precisione così straordinario, l'interesse dei fisici si concentrò maggiormente sulla questione della misura delle alte temperature.

Molti metodi pirometrici sono stati proposti in tempi diversi, ma solo alcuni di essi hanno portato a risultati di qualche certezza. Daremo in questo paragrafo una breve panoramica di tutti questi metodi; ii metodi termoelettrici e ottici saranno considerati a parte.

I. PIROMETRIA A MERCURIO. - Siccome il mercurio bolle a  $357^{\circ}$ , sembrerebbe che il termometro a mercurio non possa essere utilizzato per misurare temperature superiori a tale valore; ma Person ha trovato che Hg bolle solo a  $450^{\circ}$ , quando esso si trova a una pressione di 4 atmosfere, e a  $500^{\circ}$ , quando la pressione è di 30 atmosfere. I termometri sono stati costruiti, sulla base di questo fatto, nei quali si trova al di sopra del mercurio un gas senza azione chimica su questo, ad esempio azoto, che si comprime, quando la colonna di mercurio sale, e impedisce a quest'ultimo di bollire a causa della pressione esercitata. I termometri così costruiti in vetro difficilmente fondibile danno risultati molto precisi e meritano pienamente il nome di pirometri. Un particolare strumento è stato costruito presso il Reichsanstalt di Charlottenburg per il confronto di termometri di questo tipo; il liquido utilizzato è una miscela fusa di  $AzO^3Na$  e  $AzO^3K$  (punto di fusione circa  $230^{\circ}$ ), che inizia ad evaporare sensibilmente solo a  $600^{\circ}$ . Le ricerche di Mahlke hanno mostrato che impiegando il metodo di Guillaume per la correzione della temperatura della colonna sporgente, con la modifica da lui apportata, è possibile, mediante termometri a mercurio, effettuare misure di temperatura fino a  $500^{\circ}$  e anche oltre, entro  $0,1^{\circ}$ .

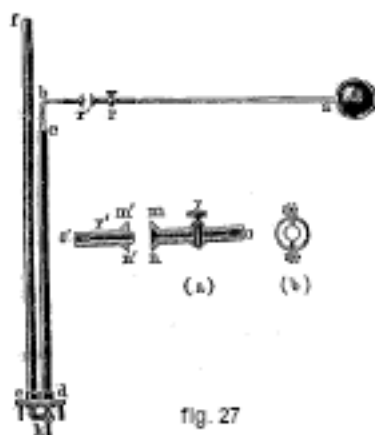
Niehls ha costruito in America un termometro a mercurio, che contiene acido carbonico alla pressione di 20 atmosfere e permette misure di temperatura fino a  $550^{\circ}$ ; questo termometro è stato studiato presso il Reichsanstalt di Charlottenburg.

La pirometria al mercurio ha compiuto notevoli progressi con i nuovi metodi di lavorazione del vetro al quarzo. In tempi diversi, si era cercato di utilizzare il cristallo di rocca, che si presenta in pezzi perfettamente trasparenti, per la fabbricazione, dopo rammollimento ad alta temperatura, di contenitori che fino ad oggi erano esclusivamente di vetro. Ma si erano presentate grandi difficoltà, poiché il quarzo si rompe in piccoli pezzi intorno a  $570^{\circ}$ . Heraüs a Hanau, con l'aiuto di Kühn a Cassel (Maison Dr Siebert e Kühn) è stato il primo a realizzare vari contenitori in vetro di quarzo, cioè in cristallo di rocca non cristallino. Impièga a questo scopo un grande cannello a gas e la temperatura della massa da lavorare raggiunge circa  $2000^{\circ}$ .

I termometri in vetro di quarzo non presentano depressioni significative; possono essere sottoposti senza pericolo alle alte temperature e alle variazioni caloriche più rapide e grandi. Kühn (1903) mi fa sapere gentilmente di aver costruito un termometro al quarzo con una scala in nichel di circa 35 cm di lunghezza che va da  $300^{\circ}$  a  $760^{\circ}$ , e in cui la pressione dell'azoto sul mercurio sale fino a 60 atmosfere. È stato provato un termometro simile fino a  $710^{\circ}$  dal Reichsanstalt ed è stato ritenuto accurato fino a questa temperatura.

Dufour (1900) aveva già costruito in precedenza un termometro, il cui involucro era di quarzo e riempito di stagno, che poteva essere utilizzato per misurare temperature che raggiungevano i  $900^{\circ}$ .

II. PIROMETRO A GAS. - Pouillet è stato il primo a usare il termometro a gas per la determinazione di temperature molto elevate, sostituendo il vetro abbastanza fusibile, con il quale sono solitamente costruiti i serbatoi, con il platino. Regnault ha usato anche il termometro ad aria per la misura di alte temperature, apportando a questo alcune modifiche. Il serbatoio A (fig. 27) con il tubo *ar* poteva essere separato dal manometro *cdef*: all'estremità del tubo c'era a rubinetto *r*. Regnault ha proceduto come segue: il serbatoio A e il tubo *ar* erano riempiti con gas secco; si portava poi il serbatoio nel mezzo di cui si doveva determinare la temperatura, rimanendo aperto il rubinetto *r* all'estremità del tubo, in modo che il gas dilatante potesse defluire liberamente dal serbatoio. Dopo qualche tempo il rubinetto era chiuso, il serbatoio con il suo tubo tolto dal mezzo, portato nel ghiaccio fondente e posto in comunicazione con il manometro. Il modo in cui sono stati uniti mediante un morsetto (b) munito di vite è visibile nelle figure (a) e (b). Infine rubinetto era aperto e il mercurio risaliva, nel ramo comunicante con il serbatoio, fino al tratto superiore, dove giungeva prima di essere messo in comunicazione con il serbatoio. Nell'altro ramo, si teneva allora più in basso. Noi Non entreremo in ulteriori dettagli e indicheremo solo la formula, che è analoga alla formula (10).



Sainte-Clair Deville e Troost hanno mostrato, in tutta una serie di lavori, che il platino diventa permeabile ai gas a temperature elevate e di conseguenza non è opportuno come sostanza per il serbatoio del pirometro a gas. Dopo questo periodo, le persone iniziarono a usare serbatoi di porcellana. Deville e Troost si sono occupati del miglioramento del pirometro con serbatoio

in porcellana e hanno studiato tra l'altro con molta attenzione le proprietà della porcellana di Bayeux.

I lavori di Holborn e Wien ha fatto compiere un notevole passo avanti su questa questione. Per prima cosa usarono un contenitore in porcellana allungato, adattato per ricevere una termocoppia (vedi § 14); in secondo luogo, hanno studiato l'importante influenza dello smalto e hanno riconosciuto che la sua presenza era dannosa sulla faccia interna del contenitore perché produce vapori ad alte temperature; la sola faccia esterna era quindi smaltata; infine riempirono il serbatoio con un gas talmente rarefatto che, anche alle più alte temperature da raggiunte ( $1400^\circ$ ), la pressione di questo gas era minore rispetto alla pressione atmosferica. La copertura fusa è quindi entrata, a causa della pressione esterna nei pori della porcellana e li ostruiva, impedendo così all'aria esterna di penetrare\*all'interno del serbatoio. Se, invece, la pressione all'interno del recipiente fosse stata maggiore della pressione atmosferica, il gas, passando attraverso i pori del serbatoio, avrebbe potuto facilmente attraversare lo strato liquido dello smalto, che fondeva intorno a  $1000^\circ$ .

Poiché la porcellana si ammorbidisce completamente a  $1500^\circ$ , Holborn e Wien hanno condotto esperimenti con serbatoi di argilla ancora più difficili da fondere e riempiti di azoto.

Successivamente, Holborn e Day (1899-1901) hanno nuovamente perfezionato il pirometro a gas. Utilizzarono tre diversi serbatoi: il primo era in vetro di Jena  $50^m$  (borosilicato) e destinato a temperature comprese tra  $200^\circ$  e  $500^\circ$ ; il secondo era in porcellana smaltata e il terzo in platino iridio. P. Chappuis (1902) studiò in dettaglio la dilatazione termica della porcellana.

Travers e Jaquerod (1903) hanno scoperto che l'idrogeno ad alte temperature riduce il vetro, la porcellana e persino la silice. Avevano quindi proposto di utilizzare, per la misura di temperature molto elevate, l'elio in recipienti di quarzo; ma l'elio si diffonde attraverso il quarzo, di modo che questo metodo sembra inapplicabile.

III. DETERMINAZIONE DELLA DENSITÀ DEI VAPORI. - Invece di osservare la tensione del gas che si trova nel serbatoio del pirometro, è necessario determinare pesando la densità del gas o del vapore di qualsiasi sostanza introdotta nel serbatoio.

Troost e Deville usarono il metodo Dumas; il vaso di porcellana ad apertura stretta (di peso noto), che contiene un po' di iodio, è posto nel mezzo di cui si vuole determinare la temperatura; lo iodio in eccesso evapora. Dopo un po', si salda l'apertura del serbatoio, quest'ultimo si toglie, lo si lascia raffreddare e lo si pesa. Conoscendo la densità normale  $D$  del vapore di iodio, si determina facilmente la temperatura cercata  $x$  usando la formula

$$d = 1,293 \left( \frac{H}{760} \cdot \frac{1 + kx}{1 + \alpha x} D - \frac{H'}{760} \cdot \frac{1}{1 + \alpha t} \right) v$$

dove  $v$  è il volume,  $k$  il coefficiente di dilatazione del serbatoio;  $H$  la pressione atmosferica e di conseguenza quella del vapore di iodio, nel momento in cui si chiude l'apertura;  $H'$  è la pressione e  $t$  la temperatura dell'aria, quando si effettua la prima pesatura del serbatoio;  $\alpha$  è il coefficiente di dilatazione del vapore e  $d$  la differenza espressa in grammi tra il peso del serbatoio, che contiene il vapore di iodio, e il suo peso, quando questo serbatoio è pieno d'aria.

Regnault sostituì lo iodio con il mercurio e, alla fine dell'esperimento, essendo il serbatoio raffreddato, raccolse e pesò il mercurio liquido, proveniente dal vapore rimasto nel serbatoio dopo il suo riscaldamento.

Regnault riempì anche un recipiente cilindrico con idrogeno; fece passare la quantità di idrogeno, rimasta nel serbatoio alla temperatura da determinare, attraverso un tubo riscaldato contenente ossido di rame, e inviò il vapore acqueo formato nei tubi di vetro riempiti di pietra pomice imbevuta di acido solforico. Dall'aumento di peso di questi tubi, si determinava la quantità di idrogeno rimanente nel serbatoio e si deduceva la temperatura di quest'ultimo.

Dobbiamo a V. Meyer e ai suoi studenti un processo pirometrico, basato sul metodo di determinazione delle densità di vapori; questo procedimento permette di effettuare determinazioni di temperature e densità fino a 1700°.

IV. **PRESSIONE E DISSOCIAZIONE DEI VAPORI.** - Secondo Crafts, l'ebollizione di zolfo o mercurio sotto pressione può essere utilizzata per determinare le temperature. Lamy ha costruito un pirometro in marmo, in cui viene utilizzata la tensione di dissociazione, ovvero la tensione di  $CO^2$  che si separa, per misurare la temperatura.

V. **METODO CALORIMETRICO.** - Questo metodo, su cui torneremo successivamente, serve solitamente per la determinazione delle capacità termiche mediante misure precise di temperature; ma può essere utilizzato inversamente per misurare temperature, quando è ben nota la capacità termica dei corpi impiegati. Sia  $P$  il peso di un corpo determinato  $M$ , per esempio di un pezzo di platino, di ferro, ecc.,  $c$  la capacità termica della sostanza di cui è composto il corpo,  $C$  la capacità termica dell'intero calorimetro, cioè del recipiente di metallo con l'acqua contenuta, dell'agitatore e del termometro,  $t$  la temperatura dell'acqua. Si porta il corpo  $M$  nel mezzo di cui si vuole determinare la temperatura, e quando ha raggiunto questa temperatura, lo si immerge rapidamente nell'acqua del calorimetro, che si riscalda fino a una certa temperatura  $\theta$ . In questo caso abbiamo l'uguaglianza

$$Pc(x - \theta) = C(\theta - t) + A \quad (2.38)$$

dove  $A$  è la quantità di calore che il calorimetro ha perso per irraggiamento fino al momento della lettura della temperatura  $\theta$ . Vedremo più avanti come si determina questa quantità.

Sono stati fatti tentativi per molto tempo (dal 1802) per determinare le alte temperature con questo metodo. Pouillet (1836) fu il primo a perfezionarlo, studiando fino a 1200° il potere calorico del platino, che viene normalmente utilizzato per il corpo  $M$ . Pionchon ha sostituito il platino con del ferro, di cui ha ricercato la capacità termica; è stato anche proposto di realizzare  $M$  in Ni o in quarzo. Una fonte essenziale di errore risiede nell'inevitabile perdita di calore subita dal corpo, nel suo trasporto dal mezzo, dove vige la temperatura  $x$ , nell'acqua del calorimetro.

VI. **CAMBIAMENTO DI DIMENSIONI DEI CORPI SOLIDI.** - Esistono numerosi pirometri, basati sulla dilatazione dei corpi solidi mediante il calore e utilizzati per scopi tecnici dove non è necessaria una particolare precisione nella misura delle alte temperature. Le Chatelier, Pionchon e Seliwanoff si sono occupati di questa questione ultimamente. Le Chatelier ha studiato la dilatazione di diversi metalli, della porcellana, del quarzo e di altre sostanze ad alte temperature. Pionchon ha cercato di applicare il metodo di Fizeau (vedi Cap. III) alla misura delle alte temperature e Seliwanoff ha studiato la dilatazione del platino.

Il pirometro di Wedgwood, basato sulla proprietà dei cilindri di argilla essiccata (non cotta) di diminuire di diametro per riscaldamento, ha goduto per un certo periodo di una certa fama. Tuttavia, questo pirometro non può dare indicazioni nemmeno approssimativamente esatte, perché la riduzione del diametro dipende non solo dalla temperatura alla quale il cilindro è stato riscaldato, ma anche dalla durata del riscaldamento.

VII. **FUSIONE ED EBOLLIZIONE DI CORPI.** - Una serie di metalli puri, di leghe o altri corpi, fondenti a diverse temperature, possono dare indicazioni sulla temperatura di un mezzo; tali indicazioni si ottengono anche osservando l'ebollizione di determinati liquidi, in particolare al variare della pressione esterna.

Il primo metodo è stato applicato da Prinsep, che ha preparato una serie di leghe Au - Ag, Pt - Ag e Au - Pt; Appolt ha utilizzato una serie di leghe di rame e stagno. Seger ha preparato miscele di quarzo, feldspato, gesso, caolino e ossidi vari, le cui temperature di rammollimento (alla quale masse verticali, a forma di cono, si riversavano lateralmente) erano distanziate di 25° in 25°, tra 600° e 1800°.

Joly ha proposto un metodo interessante per determinare i punti di fusione elevati per mezzo di un apparato da lui costruito, che ha chiamato *meldometro*: un filo di platino è riscaldato



da una corrente gradualmente crescente, fino a quando una piccolissima quantità di sostanza posta su di esso fonde. La calibrazione si effettua con l'aiuto di sostanze i cui punti di fusione sono noti. Si misura l'intensità di corrente e l'allungamento del filo. Ramsay e Eumorphopoulos hanno mostrato che questo apparato è comodo e dà buoni risultati.

VIII. RESISTENZA ELETTRICA. - La resistenza elettrica di un filo può servire a misurare la temperatura alla quale è stato portato. Tutta una serie di pirometri sono basati su questa proprietà. Questo metodo è strettamente legato ai lavori relativi alla legge secondo la quale la resistenza  $R$  di un conduttore dato varia in funzione della temperatura  $t$ ; questa questione sarà trattata più in dettaglio nel Volume IV. Le ricerche di Callendar hanno mostrato che si può porre per alcuni metalli

$$R_t = R_0 (1 + \alpha t + \beta t^2) \quad (2.39)$$

dove  $R_0$  e  $R_t$  sono le resistenze a  $0^\circ$  e a  $t^\circ$ ,  $\alpha, \beta$  dei coefficienti costanti.

Figura 2.5: \*



Il pirometro di Siemens, che è rappresentato in figura 28, è particolarmente diffuso. Un filo di platino è arrotolato attorno a un cilindro refrattario e saldato a fili di rame; un cilindro di platino, chiuso a una estremità, circonda il filo di platino; questo cilindro di platino è, come mostra la figura, posto su un cilindro di ferro. Ciò che è importante sapere è se forti riscaldamenti producono cambiamenti permanenti nella resistenza del filo. Questa questione è stata studiata nel 1870 da un speciale Commissione della British Association. Il filo era intercalato in uno dei rami del ponte di Wheatstone, di cui abbiamo già parlato nel Volume II. Siemens ha adattato il suo strumento alla misura delle temperature ordinarie in alcuni casi; la sua applicazione alla misura delle temperature a grandi profondità nel mare ha dato buoni risultati.

Il metodo precedente è stato particolarmente studiato da Callendar. Ha mostrato che riscaldamenti ripetuti non modificano la resistenza di un filo di platino perfettamente puro, di modo che a ogni ritorno alla stessa temperatura si ottiene sempre la stessa resistenza. Callendar ha confrontato le indicazioni del pirometro con quelle del termometro a gas, ponendo il filo del pirometro all'interno del serbatoio del secondo. Ha trovato che, se si sostituisce la (36) con la funzione lineare

$$R_t = R_0 (1 + \alpha t) \quad (2.40)$$

che dà

$$t = 100 \frac{R_t - R_0}{R_{100} - R_0} \quad (2.41)$$

la temperatura vera  $T$  si ottiene dalla formula

$$T = t + \sigma \left[ \left( \frac{t}{100} \right)^2 - \frac{t}{100} \right] \quad (2.42)$$

dove  $\sigma$  è un numero costante, che può essere determinato per il filo dato e che è vicino a 1,54. Griffiths ha trovato che le formule (38) e (39) sono ancora più esatte di quanto supponeva lo stesso Callendar. Il filo era, nei pirometri di Callendar, arrotolato su cartone di amianto. Per la determinazione di  $\sigma$ , Callendar e Griffiths raccomandano l'osservazione nel vapore di zolfo, il cui punto di ebollizione è  $444,53^\circ + 0,083^\circ h$  a una pressione di  $(760 + h)$  mm. Holborn e Wien hanno affermato, tuttavia, che la formula di Callendar non è esatta; Callendar protestò contro questa affermazione, basandosi su nuovi lavori molto dettagliati (1899).

Anche Braun ha studiato il pirometro al platino, confrontandolo con un pirometro a gas il cui serbatoio era di porcellana. Ulteriori ricerche sono state condotte da Dewar e Fleming, Heycock e Neville, Tory, Dickson (1897), Chree (1900), Thiesen (1903), Edwards (1905) e Campbell

(1905). Dickson ha proposto una formula del tipo  $(R + a)^2 = p(t + b)$ , dove  $a, b$  e  $p$  sono numeri costanti; questa formula concorda bene con le osservazioni di vari scienziati precedenti.

P. Chappuis e Harker (1900) hanno anche studiato il pirometro al platino. Hanno confermato la formula (39) di Callendar e hanno trovato per  $\sigma$  il valore 1,54 a temperature comprese tra  $-23^\circ$  e  $+45^\circ$ ; a temperature più alte, fino a  $100^\circ$ , questa formula fornisce piccole deviazioni di circa  $0,01^\circ$ . Hanno riconosciuto che si può usare molto convenientemente, come terzo punto fondamentale, il punto di ebollizione dello zolfo, che è pari a  $445^\circ, 27$ . Harker (1904) ha quindi esteso la ricerca fino a  $1000^\circ$  e ha trovato per  $\sigma$  i valori da 1,49 a 1,51. Infine Travers e Gwyer (1906) studiarono il termometro al platino tra  $+34^\circ$  e  $-190^\circ$  e lo hanno confrontato con il termometro a idrogeno; hanno trovato il valore particolarmente elevato  $\sigma = 1,9$ .

Holborn aveva già in precedenza (1901) confrontato direttamente le indicazioni del termometro al platino con quelle del termometro a idrogeno; aveva trovato che la resistenza  $R$  è espressa dalla formula

$$R_t = R_0 (1 + 0,003934t - 0,000000988t^2)$$

Nel 1896 Appleyard ha costruito un pirometro in platino, in cui la temperatura è misurata dalla resistenza di un filo di platino, fornendo immediatamente la lettura sul ponte di Wheatstone questa temperatura.

Waidner e Mallory hanno confrontato il pirometro al platino di Griffiths con il termometro a mercurio, che Rowland ha usato nel suo lavoro.

IX. METODI ACUSTICI. - Abbiamo visto che la velocità  $V$  del suono nei gas a  $t^\circ$  si esprime con la formula

$$V = V_0 \sqrt{1 + \alpha t}$$

dove  $V_0$  indica la velocità a  $0^\circ$  e  $\alpha = 0,00365$  il coefficiente di dilatazione dei gas. Se un'estremità di un tubo è chiusa a una lunghezza  $l_0$  a  $0^\circ$ , esso emette a  $0^\circ$  un suono, il cui numero di vibrazioni  $N_0$  è

$$N_0 = \frac{V_0}{2l_0} \quad (2.43)$$

A  $t^\circ$  produce un suono, il cui numero di vibrazioni  $N$  è

$$N = \frac{V}{2l} = \frac{V_0 \sqrt{1 + \alpha t}}{2l_0 (1 + \beta t)} \quad (2.44)$$

dove  $\beta$  è il coefficiente di dilatazione lineare della sostanza del tubo. Misurando  $N_0$  e  $N$ , si può trovare la temperatura desiderata  $t$ . Questo metodo pirometrico è stato proposto da Cagniard-Latour, Chautard e successivamente da A.-M. Meyer. Molto recentemente S. Tolver-Preston ha studiato la questione della misura acustica delle temperature.

Quincke (1897) ha costruito un termometro acustico basato sulla misura della lunghezza d'onda del suono nel tubo di cui si vuole determinare la temperatura. La lunghezza d'onda è valutata con il metodo dell'interferenza sonora; il dispositivo stesso ricorda nella sua costruzione gli strumenti interferenziali di Quincke e König.

### 13. Pirometria ottica

Comprendiamo, sotto questo nome, tutti i metodi pirometrici, in cui si determina la temperatura di un corpo incandescente, osservando le proprietà della luce che emette.

Solo il metodo ottico di D. Berthelot si basa su un altro principio; è identico a quello usato per la misura delle basse temperature. Lo strumento che abbiamo descritto in questo luogo dovette però essere profondamente modificato, per adattarlo alla misura delle alte temperature; Berthelot ha sostituito uno dei tubi di vetro citati con un tubo di porcellana, a cui sono adattati come prolungamenti dei tubi di platino e poi tubi di ottone. Questi ultimi portano le lastre di vetro e

sono raffreddati da un getto d'acqua. Berthelot ha potuto determinare con questo strumento i punti di ebollizione del selenio, del cadmio e dello zinco, e i punti di fusione dell'argento e dell'oro.

Passando ai pirometri ottici veri e propri, parleremo prima di alcuni lavori *antichi*, nei quali il colore o lo spettro dei corpi, riscaldato al di sopra della temperatura alla quale iniziano solo a essere luminosi, servono a indicare la loro temperatura.

Pouillet ha misurato la temperatura del platino incandescente utilizzando il termometro ad aria e ha predisposto una piccola tabella, in cui il colore del platino è indicato a diverse temperature.

Becquerel ha cercato, in un grande lavoro, di porre le basi della pirometria ottica, misurando l'intensità della luce emessa da un corpo riscaldato e trasmessa attraverso un vetro rosso, verde o blu. Ha scoperto che tutti i corpi opachi emettono la stessa luce alle stesse temperature. Questo risultato è stato successivamente confermato da Crova, Violle, Le Chatelier, Bezold e altri hanno confrontato tra loro la temperatura e l'intensità luminosa dei corpi riscaldati. Gladstone e Dewar hanno confrontato la temperatura con il carattere generale dello spettro, Fiévez con la lunghezza dello spettro che aumenta al crescere della temperatura.

Un'era completamente nuova iniziò per la pirometria ottica nel 1899, quando le leggi dell'irraggiamento, che abbiamo esposto in dettaglio nel volume II, sono state prese come base per le misure della temperatura. Ricordiamo brevemente le nozioni che saranno qui necessarie. L'intensità della radiazione  $E(\lambda, T)$  di un corpo assolutamente nero, cioè di un corpo che assorbe tutta la radiazione, è stata espressa, per un certo tempo, in funzione della lunghezza d'onda  $\lambda$  e della temperatura assoluta  $T$ , con la formula di Wien

$$E(\lambda, T) = C\lambda^{-5}e^{-\frac{c}{\lambda T}} \quad (2.45)$$

Come abbiamo visto, questa formula non può essere considerata come esatta, in generale, e deve essere sostituita dalla formula di Planck o da quella di Lummer e Jahnke. Ma, all'interno del dominio delle radiazioni visibili e fino a temperature molto elevate (fino a  $5000^\circ$ , secondo Lummer), la formula di Wien può essere applicata senza timore. Essa dà

$$\ln E = \gamma - \frac{c}{\lambda T} \quad (2.46)$$

dove  $\gamma$  è indipendente da  $T$ . Abbiamo pure parlato nel Volume II delle leggi seguenti:

Legge di Wien:

$$\lambda_m T = A = \begin{cases} 2940^\circ & (\text{corpo assolutamente nero}) \\ 2630^\circ & (\text{platino}) \end{cases} \quad (2.47)$$

Qui  $\lambda_m$  indica la lunghezza d'onda per la quale l'intensità  $E$  dell'irraggiamento è massima alla temperatura  $T$ . Questo massimo  $E_m$  soddisfa per il corpo nero alla seconda legge di Wien:

$$E_m = BT^5 \quad (2.48)$$

dove  $B$  è una costante.

Legge di Stefan, per l'irraggiamento integrale di un corpo assolutamente nero:

$$\int_0^\infty E(\lambda, T) d\lambda = CT^4 \quad (2.49)$$

Le costanti  $c$  e  $A$  nella (42) e (43) sono legate dalla relazione

$$c = 5\lambda_m T = 5A \quad (2.50)$$

Se poniamo per il corpo nero  $\lambda_m T = 2900$ , otteniamo

$$c = 5\lambda_m T = 14500 \quad (2.51)$$

Ricordiamo che l'irraggiamento di un corpo qualsiasi, circondato da un involucro impermeabile, è identico a quello di un corpo assolutamente nero, ammesso che l'involucro e tutti i corpi contenuti sono alla stessa temperatura.

Se  $e$  è l'emissione,  $a$  l'assorbimento di un corpo qualunque, abbiamo, dalla legge di Kirchoff

$$e = aE \quad (2.52)$$

Ciò dà  $\ln e = \ln a + \ln E$ , e di conseguenza, dalla (42,a)

$$\ln c = \ln a + \gamma - \frac{c}{\lambda T} \quad (2.53)$$

Le formule (42,a), (43) e (44) non sono valide solo per i corpi neri. Di conseguenza, se applichiamo queste formule a un corpo qualunque, e se calcoliamo la temperatura per mezzo dell'irraggiamento osservato (per una data  $\lambda$ ), non otteniamo la vera temperatura  $T$  del corpo, ma la temperatura  $T_n$  che possiederebbe un corpo nero, se il suo irraggiamento (per la stessa  $\lambda$ ) fosse uguale a quella che è osservata. Questa temperatura  $T_n$  è chiamata temperatura del corpo nero. Stabiliremo l'equazione che lega la temperatura nera  $T_n$  alla temperatura reale  $T$ . Invece della (42, a), dobbiamo ora scrivere

$$\ln E = \gamma - \frac{c}{\lambda T_n} \quad (2.54)$$

Poiché supponiamo che  $E$  sia grande come  $e$  a  $T^\circ$ ,  $\ln E$  nella (45, d) è uguale a  $\ln e$  nella (45, c). Ciò dà

$$\ln a = \frac{14500}{\lambda} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_n} \right) \quad (2.55)$$

se si introduce per  $e$  il suo valore (45,a). Se si suppone che per una  $\lambda$  data l'assorbimento  $a$  è indipendente dalla temperatura, si ottiene la semplice equazione

$$\frac{1}{T_n} - \frac{1}{T} = \text{cost} \quad (2.56)$$

Quando si è determinato, per un dato corpo, mediante misura diretta, le temperature  $T$  e  $T_n$ , si trova, mediante le (45, b) e (45, e) il rapporto tra l'irraggiamento  $e$  del dato corpo e l'irraggiamento  $E$  del corpo nero a temperature uguali; si ha

$$\ln \frac{e}{E} = \ln a = \frac{14500}{\lambda} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_n} \right) \quad (2.57)$$

e di conseguenza la grandezza cercata è

$$\frac{e}{E} = a = 1 - r \quad (2.58)$$

dove  $r$  è il potere riflettente del corpo.

Gli esperimenti qui riportati furono eseguiti per la prima volta da Holborn e Henning (1905) per Pt, Au e Ag; ma hanno studiato l'emissione non per una determinata  $\lambda$ , ma per ampie porzioni dello spettro, i cui centri di gravità erano a  $0,643\mu$  (rosso), a  $0,550\mu$  (verde) e a  $0,474\mu$  (blu). Per il platino,  $T$  e  $T_n$  sono stati osservati per sette temperature intermedie  $t = 681^\circ$  e  $t = 1573^\circ$ ; l'equazione (45, f) fornisce allora per la luce rossa:

$$\frac{1}{T_n} - \frac{1}{T} = 0,0000507$$

L'assorbimento  $a$  è quindi effettivamente indipendente da  $T$ . Per mezzo della (45,g) si ottiene

$$\frac{e}{E} = 0,319$$

L'emissione delle radiazioni rosse per il platino è quindi uguale a 0,319 dell'emissione del corpo nero. Hagen e Rubens hanno trovato per  $\lambda = 0,643\mu$  il valore  $t - r = 0,340$ , il quale è in accordo con la (45,h). Per le radiazioni verdi, si ha  $e/E = 0,340$ , e per le radiazioni blu,  $e/E = 0,368$ .

Per l'oro e l'argento, Holborn e Henning hanno ottenuto i valori seguenti di  $e/E$

| Radiazioni | Oro   | Argento |
|------------|-------|---------|
| rosse      | 0,127 | 0,080   |
| verdi      | 0,258 | 0,071   |

A temperature uguali e in luce rossa, il platino emette circa  $1/3$ , l'oro  $1/8$  e l'argento  $1/4$  dell'irraggiamento nero.

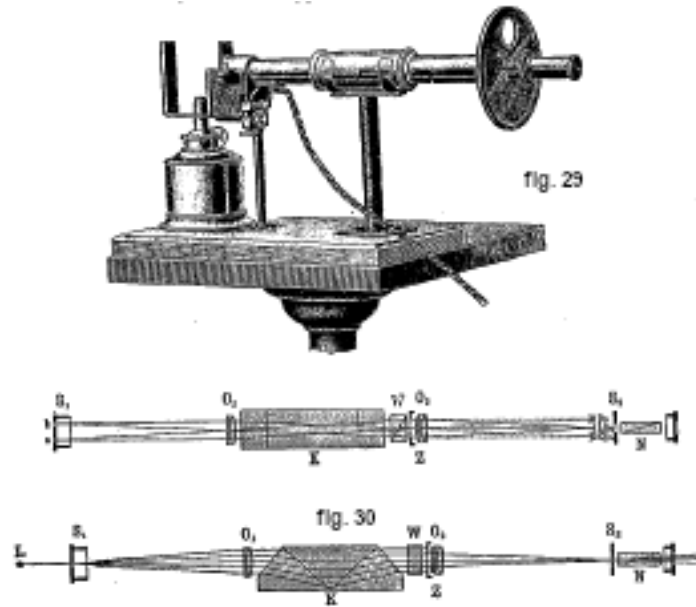
Divideremo l'insieme dei lavori, che si riferiscono alla pirometria ottica, in numerosi gruppi.

I. LAVORI DI WANNER (1900, 1901) E PIROMETRO AD ASSORBIMENTO DI FÉRY (1904). - Wanner ha costruito un pirometro, la cui teoria è basata sulla formula (42,a). Se  $E_0$  e  $T_0$  sono valori corrispondenti, questa formula dà

$$\ln \frac{E}{E_0} = \frac{c}{\lambda} \left( \frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) \quad (2.59)$$

Sulla base delle formule (43) e (45), Wanner pose  $c = 14500$ . Il suo pirometro è costruito in modo tale che sia raggiunto solo dai raggi di lunghezza d'onda  $\lambda = 0,653\mu$ ; in sostanza si tratta di uno spettrofotometro, utilizzato per confrontare direttamente due intensità  $E$  ed  $E_0$ . La radiazione  $E_0$  è prodotta da una piccola lampada ad incandescenza (di 6 volt), essendo la costanza di  $E_0$  verificata rispetto ad una lampada in acetato di amile. Si determina la temperatura  $T_0$  corrispondente all'intensità  $E_0$ , una volta per tutte, rispetto alla radiazione di un corpo assolutamente nero. Siccome sono noti  $c, \lambda, T_0$ , la (46) fornisce la temperatura cercata  $T$  di un corpo, quando  $E/E_0$  è determinato con un metodo fotometrico. Questo pirometro può essere utilizzato, ad esempio, per determinare la temperatura degli altiforni, ed essere impiegato in generale in tutti i casi in cui si può ammettere che l'irraggiamento del corpo non differisce essenzialmente da quello di un corpo assolutamente nero.

Il pirometro Wanner assomiglia nella sua forma esterna a un cannocchiale. La lunghezza dello strumento è di soli 20 cm in totale. La figura 29 mostra lo strumento; poggia su due supporti per il confronto e la messa a fuoco con una normale lampada d'Hefner. La disposizione interna dello strumento è evidenziata dalle due sezioni assiali mostrate in figura 30. In  $S_1$  ci sono due fenditure  $a$  e  $b$  poste una sopra l'altra. I raggi che penetrano da  $a$  e  $b$  cadono su una lente  $O_1$ , che li rende paralleli. Per mezzo del polarizzatore nella calcite  $W$ , il fascio di raggi proveniente da  $a$  e  $b$  è scomposto in due parti polarizzate perpendicolarmente, che naturalmente hanno direzioni diverse.



K è un doppio prisma mediante il quale i raggi vengono deviati su entrambi i lati verso l'asse.  $O_2$  raccoglie i raggi e produce direttamente davanti alla fenditura  $S_2$  (fenditura oculare) le immagini di  $a$  e  $b$ .

Il prisma K deve essere costruito in modo che un'immagine di  $a$  (raggi ordinari) e un'immagine di  $b$  (raggi straordinari) cadano insieme proprio davanti alla fenditura. È ovvio che la metà superiore di K da sola può contribuire alla produzione dell'immagine di  $a$  che è di fronte alla fenditura  $S_2$ , così come quella di  $b$  può essere prodotta solo dalla metà inferiore di K. Ma le due immagini sono polarizzate perpendicolarmente. Un occhio posto dietro  $S_2$  vedrà quindi la metà superiore di Z illuminata dal raggio  $a$ , e la metà inferiore dal raggio  $b$ . Usando il nicol mobile N (analizzatore), si può indebolire o rafforzare solo l'una o l'altra delle immagini.

$S_1$  e  $O_1$ ,  $O_2$ , K K rappresentano quindi l'apparato spettrale; W, L, N gli organi fotometrici. La luce viene quindi scomposta dal prisma a visione diretta e poi eliminata, fatta eccezione per la parte stretta, che corrisponde alla linea C di Fraunhofer, in modo che guardando gli oggetti appaiano rossi. Prismi polarizzatori, uno dei quali, mobile, è adattato nell'oculare, servono a determinare l'intensità dei raggi luminosi. L'entità della rotazione viene letta su una scala e viene utilizzata per misurare l'intensità.

Hartmann (1904) ha mostrato che il pirometro di Wanner non dà buoni risultati per fili incandescenti molto sottili, a causa di fenomeni di diffrazione (Volume II).

Il *pirometro ad assorbimento* di Ch. Féry (1904) si basa su un principio assolutamente analogo nella sostanza a quello del pirometro di Wanner. Dalla formula (42) si può mettere l'intensità  $J$  per una data  $\lambda$  (determinata da un vetro rosso) nella forma

$$J = Ae^{-\frac{a}{T}} \quad (2.60)$$

Tale intensità è resa uguale all'intensità  $i$  di una sorgente di confronto costante, da uno strato assorbente di spessore  $x$  variabile e misurabile. La forma di  $i$  è allora

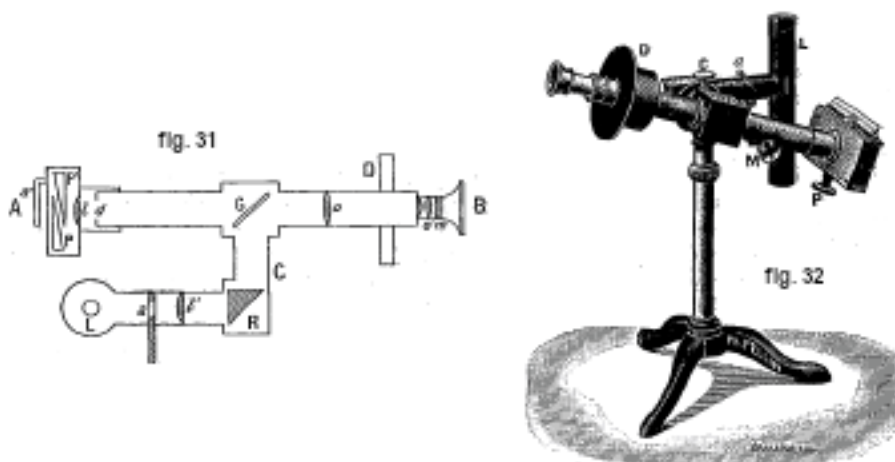
$$i = Je^{-bx} \quad (2.61)$$

dove  $b$  è il coefficiente di assorbimento di questo strato. Risulta dalla (46,a) e (46,b) che  $x$  e  $1/T$  sono legati da un'equazione lineare della forma

$$x = p - \frac{q}{T} \quad (2.62)$$

Se si è determinato  $p$  e  $q$  empiricamente, questa equazione servirà a trovare  $T$ , quando la quantità  $x$  è stata misurata. Lo strato  $x$  è formato da due lamine mobili a forma di cuneo, simili a quelle dei compensatori impiegati in vari strumenti ottici.

L'apparato è mostrato in sezione nella figura 31; la sua veduta esterna è data in figura 32. Si compone: 1° di una lamina assorbente di spessore variabile costituito, come abbiamo appena detto, da due prismi di vetro dello stesso angolo  $P$  e  $P'$ , che possono scorrere l'uno sull'altro; 2° di una lampada di confronto  $L$ ; 3° di due lenti  $l, l'$  che danno in  $G$  due immagini del corpo caldo e della fiamma della lampada, un prisma  $R$  a riflessione totale che rinvia in  $G$  i raggi emessi dalla lampada; 4° di uno specchio con facce parallele  $G$ ; inclinate di  $45^\circ$  sull'asse dello strumento e presentante al centro, sulla faccia che guarda il prisma, una striscia verticale argentata; questa lamina lascia passare il fascio emesso dal corpo caldo attraverso le parti laterali non argentate e riflette sulla fascia centrale ciò che proviene dalla lampada; 5° di una lente  $o$ , che raddrizza le due immagini; 6° di un oculare, davanti al quale c'è un vetro rosso monocromatico  $m$ , che lascia passare solo i raggi vicini a  $\lambda = 0,659\mu$ .



Affinché i due raggi penetrino completamente nell'occhio, è necessario che le immagini delle due lenti  $l, l'$ , viste attraverso l'oculare  $o'$  (anelli oculari) si sovrappongano. Questa condizione è soddisfatta quando le distanze da  $l$  e  $l'$  a  $G$  sono uguali; questo è ciò che viene realizzato nel dispositivo, producendo lo spostamento di  $l$  per la messa a fuoco solo una variazione insignificante dell'anello oculare corrispondente, a causa della brevissima distanza focale di  $o'$ . Un diaframma  $d$  limita a un angolo costante il cono di raggi contribuenti a formare in  $G$  l'immagine del corpo caldo; questa presenta quindi una luminosità indipendente dalla distanza dal pirometro.

La lampada ha una punta rotonda, di costruzione analoga al campione Hefner, ma brucia benzene. La fiamma è protetta dalle correnti d'aria da un apposito camino. Si utilizza solo l'immagine della parte centrale della fiamma, rendendo le misure indipendenti dalle loro dimensioni. A tal fine, si porta innanzitutto l'immagine  $f$  della fiamma (fig. 33) a essere simmetrica rispetto alla banda argentata, risultato che si ottiene facendo ruotare su se stessa la montatura della lampada, che è eccentrica.

Essendo così regolato lo strumento, si punta il corpo di cui si vuole determinare la temperatura, ruotando il corpo del cannocchiale  $AB$  attorno al tubo  $C$ , a cui è attaccato il piede; un pezzo  $D$ , che funge contemporaneamente da contrappeso, protegge l'occhio dai raggi esterni. Nel campo del cannocchiale si vede allora (fig. 34) la fascia argentata  $a$  illuminata dalla lampada d'ingombro e su entrambi i lati l'immagine  $b$  del corpo caldo. I due prismi vengono spostati uno di fronte all'altro, finché le due immagini non hanno la stessa luminosità. Questi prismi si spostano, trascinando con loro una scala orizzontale e si legge la divisione di questa scala che si trova di fronte a un tacca di riferimento fissa. Si cercherà allora, su una curva tracciata una volta per tutte, la temperatura corrispondente. Per disegnare questa curva, si tracciano sull'ascissa gli

spostamenti della scala (proporzionali agli spessori di vetro attraversati) e sulle ordinate gli inversi delle temperature assolute; si ha così una retta che si può estrapolare con la massima facilità; prendendo allora come ordinate le temperature ordinarie, si otteniamo un'iperbole, che è la curva pratica dello strumento. Con ciascun strumento vengono fornite due curve; una si riferisce a temperature da 800 a 1600°, e l'altra a quelle da 1300 a 2500°.



Fig. 33



Fig. 34

II. METODI BASATI SULL'APPLICAZIONE DELLA FORMULA  $\lambda_m T = A$ . - W. A. Michelson di Mosca (1887) ha per primo effettuato una misura di temperatura, determinando la lunghezza d'onda  $\lambda_m$  che corrisponde al massimo di intensità  $E$ . Ma, come già detto nel Volume II, la formula che egli ha fornito per  $E(\lambda, T)$  porta alla relazione  $\lambda_m^2 T = \text{cost}$ , che non può più oggi essere considerata esatta.

Lummer e Pringsheim (1899), Wanner (1900) e Stewart (1901) si sono serviti della formula esatta  $\lambda_m T = A = \text{cost}$ , per determinare la temperatura  $T$  dei corpi radianti. Poiché si ha per il corpo assolutamente nero  $A = 2940$  e per il platino  $A = 2626$ , è molto probabile che la relazione  $\lambda_m T = \text{cost}$  si applichi anche ad altri corpi e che  $A$  possieda sempre un valore medio compreso tra i due precedenti. La misura del valore di  $\lambda_m$  permette quindi di stabilire se un corpo qualunque si avvicina al corpo assolutamente nero o al platino. Si può in ogni caso, mediante le formule

$$T = \frac{2940}{\lambda_m} \quad T = \frac{2630}{\lambda_m}$$

trovare due valori estremi per  $T$ . Lummer e Pringsheim (1899) hanno determinato in questo modo valori limite per le temperature assolute di diverse sorgenti luminose (lampada ad arco da 3750° a 4200°, lampada di Nernst 2200° – 2450°, becco di Auer 200° – 2450°, ecc.). Essi hanno misurato con il bolometro la distribuzione dell'energia.

Nello spettro solare, il massimo dell'intensità si trova approssimativamente nelle radiazioni gialle; se si pone  $\lambda_m = 0,5\mu$ , si ottiene per la temperatura del Sole 6000° in cifre tonde. Schuster (1905) ha trovato per la temperatura della fotosfera 6700° e per quella dello strato assorbente 5450°. Hertzsprung (1905) ha ottenuto per la temperatura della superficie interna del Sole circa 10000°, con un possibile errore di  $\pm 1000^\circ$ .

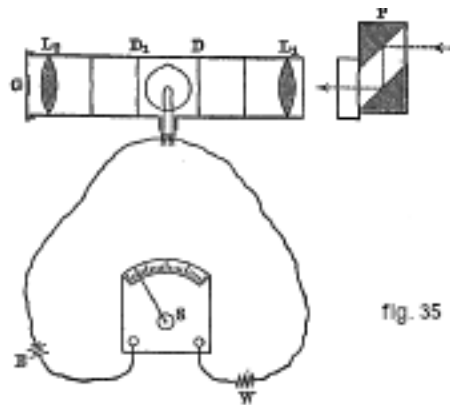
In un lavoro più recente (1901) Lummer e Pringsheim mostrarono come si può combinare il metodo spettrofotometrico di Wanner con il metodo bolometrico che abbiamo appena descritto, al fine di ottenere limiti più stretti per la temperatura desiderata. Nello stesso anno, Lummer ha costruito il suo foto-pirometro ad interferenza, che è stato rappresentato e descritto nel volume II come fotometro. Poiché il rapporto  $E/E_0$  nella (46) può essere misurato utilizzando questo dispositivo, può ovviamente servire anche per determinare  $T$  e svolgere in questo modo il ruolo di un pirometro.

Lummer e Pringsheim (1902) e Stewart (1902) hanno studiato la possibilità di utilizzare la formula  $\lambda_m T = A$  per determinare la temperatura delle fiamme. Quest'ultimo ritiene che questa formula sia perfettamente applicabile alle fiamme; ha trovato per una fiamma brillante  $A = 2280$ .

III. PIROMETRO DI HOLBORN E KURLBAUM. - Si compone (fig. 35) di un cannocchiale, il cui obiettivo  $L_1$  fornisce dietro l'apertura del diaframma  $D$  un'immagine della superficie incandescente di cui si deve misurare la temperatura. Nello stesso posto, si trova il filamento di



carbonio di una piccola lampada ad incandescenza (di 6 volt) che, nella figura, è rappresentata ruotata di  $90^\circ$ . Il filamento di carbonio e la superficie incandescente sono osservati attraverso l'oculare  $L_2$ . Variando la resistenza  $W$  del circuito, nel quale agisce la forza elettromotrice  $E$ , si aumenta la luminosità della lampada, fino a farla scomparire sullo sfondo brillante da cui si distingueva inizialmente come scura. L'intensità della corrente corrispondente viene misurata in  $S$  (amperometro di precisione). A temperature comprese tra  $600^\circ$  e  $800^\circ$  le misure si effettuano direttamente; sopra gli  $800^\circ$ , davanti all'oculare è posto un vetro rosso.



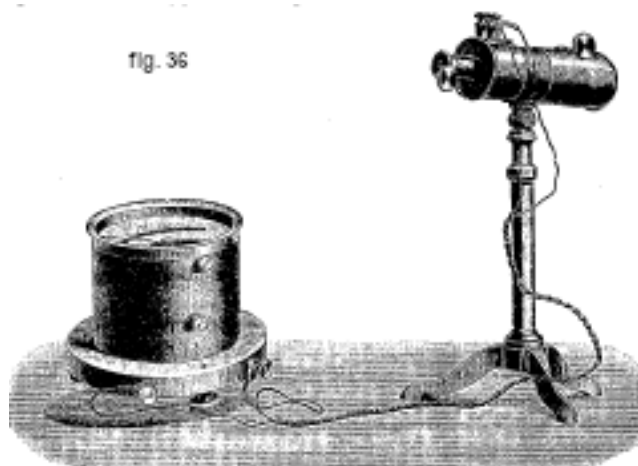
La resistenza  $W$  è montata sul supporto del cannocchiale e può essere modificata semplicemente ruotando un anello. La calibrazione dello strumento avviene per mezzo del corpo nero (Volume II), la cui temperatura viene misurata con una coppia termoelettrica. Si ottiene così la temperatura, corrispondente a ogni intensità di corrente letta in  $S$ , fino a circa  $1500^\circ$ ; le temperature sono tracciate direttamente sulla scala di  $S$ . Se la temperatura da misurare è superiore, la luce deve essere attenuata. A tale scopo vengono utilizzati vetri affumicati o prismi ( $P$  in figura 35) a doppia o tripla riflessione. Il coefficiente di attenuazione  $\varphi$  è determinato una volta per tutte mediante una osservazione sul corpo nero, utilizzando la seguente formula, che segue dalla (46),

$$\ln \varphi = \frac{c}{\lambda} \left( \frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) \quad (2.63)$$

Si ha qui  $c = 14500$ ,  $\lambda = 0,643\mu$  (vetro rosso);  $T_0$  è la temperatura attenuata letta sul cannocchiale e  $T$  la temperatura reale del corpo nero. Se  $\varphi$  è nota, la formula precedente fornisce la temperatura  $T$  cercata, quando la temperatura  $T_0$  è stata letta con il pirometro. Con due riflessioni si può arrivare fino a  $2800^\circ$ , con tre fino a  $6000^\circ$ , mentre la piccola lampada ad incandescenza è portata solo a  $1500^\circ$  ( $T_0$ ). Nernst (1903) ha utilizzato lo stesso principio per misurare le alte temperature con un pirometro di costruzione simile.

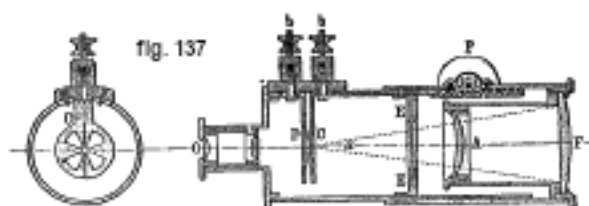
Kurlbaum ha applicato il pirometro sopra descritto alla misura della temperatura delle fiamme (1902); l'accuratezza del suo metodo è stata contestata da Lummer, ma ha controbattuto alle affermazioni di quest'ultimo (1903).

IV. LEGGE DI STEFAN. - Stefan (1879) ha cercato per primo di calcolare la temperatura  $T$  del Sole, basandosi sulla legge da cui prende il suo nome. Warburg (1899) ha effettuato un nuovo calcolo; ha trovato  $T = 6490^\circ$ .



Féry (1902) ha inoltre mostrato, in tutta una serie di lavori, come si possono effettuare misure della temperatura utilizzando la legge di Stefan, a condizione che l'irraggiamento del corpo in esame possa essere preso per quello del corpo assolutamente nero. Ha costruito un pirometro molto semplice a forma di cannocchiale, di cui la figura 36 mostra la vista esterna e la figura 37 le sezioni trasversale e longitudinale. Al fuoco della lente  $F$  (in fluorite) c'è la saldatura di una coppia termoelettrica (ferro-costantana). Le estremità della coppia termina con  $b, b$ , che sono in comunicazione con un galvanometro molto sensibile (fig. 36), dove si misura l'intensità della corrente termoelettrica. In una stufa riscaldata elettricamente si trova un pezzo di calce, il cui irraggiamento, corrispondente ovviamente a quello dei corpi neri, serve per la taratura del pirometro; la temperatura della stufa è misurata da una coppia termoelettrica (platino-platino iridio, volume IV) di Le Chatelier. La legge di Stefan è stata confermata tra  $900^\circ$  e  $1500^\circ$ . Féry ha misurato con questo pirometro le temperature dei corpi incandescenti, in particolare dei diversi ossidi, e più tardi (1903) la temperatura delle fiamme. Allo stesso tempo, ha misurato l'irraggiamento di questi corpi utilizzando un apparecchio identico a quello di Holborn e Kurlbaum sopra descritto. Da allora (1904) ha ulteriormente migliorato il proprio pirometro.

Diverse eccellenti presentazioni dei metodi di pirometria ottica sono state fornite in tempi recenti, in particolare quelle di Day e Orstrand (1904), di Waidner e Burgess (1905) e di Iklé (1905).



V. SCALA DI TEMPERATURA BASATA SUL TEORIA DELL'IRRAGGIAMENTO. - All'inizio del 1903, Lummer e Pringheim hanno pubblicato un lavoro molto interessante, in cui si stabilisce definitivamente che con l'ausilio delle leggi dell'irraggiamento si possono misurare, almeno con tre metodi, temperature assolute fino a  $2300^\circ$ , in modo che il dominio delle misure esatte della temperatura (con il termometro a gas) sia esteso di  $1000^\circ$ . Hanno utilizzato contemporaneamente i seguenti tre dispositivi di misura:

1. Un bolometro piano, per la misura dell'irraggiamento integrale (44), che segue dalla legge di Stefan.
2. Uno spettro-bolometro, per determinare la curva di energia  $E(\lambda, T)$ . Questo dà  $\lambda_m$  ed  $E_m$ ; il valore  $\lambda = \lambda_m$ , per cui  $E$  raggiunge il valore massimo  $E_m$ , non è determinabile esattamente;

inoltre non hanno utilizzato la formula (43)  $\lambda_m T = A$ , ma solo la formula (43, a) per l'energia massima.

3. Uno spettro-fotometro, per la misura della luminosità relativa a cinque  $\lambda$  differenti  $0,62\mu, 0,59\mu, 0,55\mu, 0,51\mu, 0,49\mu$ .

La temperatura  $T$  può essere calcolata utilizzando la formula (42) o una qualsiasi delle formule applicabili al campo del visibile (vedi Volume II), osservando la luminosità  $E$  per una data  $\lambda$ .

Si inizia determinando, per questi tre dispositivi, i fattori di proporzionalità, utilizzando un corpo nero incandescente la cui temperatura è stata misurata con una coppia termoelettrica. Il corpo nero viene quindi portato a una temperatura molto più elevata (ad es. fino a  $2325^\circ$ ), che è misurata con questi tre metodi.

Le misure hanno dato: quella dell'irraggiamento integrale, in media  $2330^\circ$ ; quella della massima energia,  $2325^\circ$ , e quella della luminosità,  $2320^\circ$ .

Da questi esperimenti risulta che è possibile costruire, con l'ausilio delle leggi dell'irraggiamento, una scala di temperatura realizzabile praticamente. Se si considera la temperatura come proporzionale alla radice quarta dell'irraggiamento integrale del corpo nero, e se si ammette che la differenza di temperatura tra il punto di congelamento e il punto di ebollizione dell'acqua è  $100^\circ$ , *si ottiene una scala identica a quella del termometro per gas ideali e alla scala teorica, ma praticamente irrealizzabile, di Thomson.*

Per concludere, menzioneremo ancora che vari scienziati hanno applicato i metodi della pirometria ottica per determinare la temperatura dell'arco vulcanico. Nelle loro misurazioni, Wanner, Very, Lummer e Pringsheim, Féry e infine Waidner e Burgess (1904) hanno applicato tre metodi e hanno trovato i seguenti risultati:

|                               |              |
|-------------------------------|--------------|
| Pirometro di Holborn-Kurlbaum | $3690^\circ$ |
| Pirometro di Wanner           | $3680^\circ$ |
| Pirometro di Le Chatelier     | $3720^\circ$ |

Questi valori si riferiscono a temperature assolute e inoltre a temperature *nere*.

## 14. Pirometri termoelettrici

Abbiamo in precedenza indicato in cosa consiste il metodo termoelettrico di misura delle temperature. La possibilità del suo utilizzo per le alte temperature è stata dimostrata dai lavori di Le Chatelier, Barus, Holborn e Wien e altri ancora. Abbiamo altresì dato la formula (33) di Avenarius, che esprime la forza termo elettromotrice, quando le saldature sono alle temperature  $t_0$  e  $t$ ; a  $t_0 = 0$ , si ha la formula semplificata (34).

Pouillet è stato il primo a utilizzare la coppia termoelettrica Fe-Pt per misurare le alte temperature. Il tubo in ferro *baf* (fig. 38) è chiuso ad un'estremità dal fondo in ferro *c*; al centro di questo fondo è saldato un filo di platino, che corre lungo l'asse del tubo; quest'ultimo è riempito di magnesio o amianto, in modo che il filo di platino non possa venire a contatto con la parete interna del tubo. L'estremità del il filo di platino è unita alla vite di fissaggio *l*; un'altra analoga vite *m* comunica con il tubo stesso. Utilizzando queste viti, il pirometro può essere interposto in un circuito contenente un galvanometro. L'estremità del tubo in cui si trova la saldatura è posta nel mezzo in cui regna la temperatura da misurare. Jolly ha utilizzato la coppia Pt-Cu, Regnault e Rosetti ancora la coppia Pt-Fe, senza ottenere buoni risultati.



fig. 38



fig. 39

Nel 1863 apparve un'importante opera di Becquerel, che studiò l'elemento Pt-Pd. Pose uno stretto tubo di porcellana *ab* (fig. 39) in un altro AB più largo, sempre in porcellana. Lo stretto tubo era attraversato da un filo di palladio *m* alla cui estremità, ma all'interno del tubo largo, correva a filo di platino *n*. Le estremità dei due fili erano attorcigliate insieme. I due fili erano uniti da conduttori a un galvanometro, i punti di giunzione si trovano all'interno di tubi di vetro ricurvi, immersi in un contenitore riempito di ghiaccio fondente. Il tubo AB era posto in una forno, in modo che la sua parte centrale, dove era il punto di giunzione dei fili di Pt-Pd, fu sottoposta al più forte riscaldamento.

Becquerel ha calibrato le indicazioni del suo pirometro utilizzando un pirometro ad aria, il cui serbatoio di porcellana era introdotto nel tubo AB, attraverso l'apertura B. Osservò che la relazione tra la temperatura *t* e l'intensità *J* della corrente termoelettrica era rappresentata dalla formula empirica

$$\ln J = A + B \ln t + \frac{C}{t}$$

Becquerel ha usato il suo pirometro per determinare i punti di fusione dei metalli; torneremo su questo argomento più avanti.

Schinz studiò in dettaglio la coppia termoelettrica Fe-Pt, dopo aver costruito per calibrarla un pirometro ad azoto, il cui serbatoio era formato da un cilindro di ferro, unito ad un'estremità ad un manometro. All'altra estremità era collocato sul fondo del cilindro, un tubo, la cui estremità interna chiusa era vicina al centro del serbatoio. In questo tubo è stata introdotta la coppia Fe-Pt, in modo che la saldatura fosse proprio al centro del serbatoio, ma non comunque nel gas che lo riempiva.

Si potrebbe ancora citare, tra gli altri lavori, le ricerche di Tait, Braun, ecc.

La pirometria termoelettrica ha ricevuto un nuovo slancio con il lavoro di Le Chatelier, che ha studiato una coppia formata da platino e da una lega di platino con il 10% di rodio. Per calibrarla, ha utilizzato una serie di punti di fusione e di ebollizione, in parte determinati prima da Violle. Questi punti sono i seguenti: acqua 100°, piombo (fusione) 323°, *Hg* 358, *Zn* 415°, *S* 448°, *Se* 665°, *Ag* 945°, *Au* 1045°, *Cu* 1054°, *Pd* 1500°, e *Pt* 1775°. Ha trovato che l'elemento Pt-(Pt.Rh) si distingue per una costanza particolare, cioè che dopo riscaldamenti ripetuti dà la stessa forza elettromotrice *e*, se si riporta alla temperatura iniziale della saldatura. Tuttavia, la formula di Avernarius non gli è applicabile; fino a 300°, la forza *e* si esprime con una formula più complicata; ma, al contrario, tra 300° e 1200°, si può porre  $e = A + Bt$ , dove *A* e *B* sono numeri costanti. Le Chatelier stima che grazie al suo elemento sia possibile misurare temperature fino a 1200°, a meno di circa 10°.

Barus fece un importante studio di un pirometro termoelettrico, con uno dei fili in platino e l'altro formato da una lega di platino con il 20% di iridio. La metà del suo lavoro sulla Pirometria è dedicata alla descrizione e al metodo di calibrazione di questo pirometro. e al suo confronto con la coppia Le Chatelier. Barus ha descritto in dettaglio tre tipi di apparecchi utilizzati nella calibrazione del suo elemento. Il primo serve per l'osservazione di temperature non molto elevate; la seconda, invece, all'osservazione dei punti di ebollizione di diverse sostanze: naftalina, canfora, difenilammina, benzofenone, mercurio e zolfo da un lato, *Pb*, *Zn*, *Cd*, *Bi*, *Sb* e *Sn* dall'altro. Il terzo tipo di apparecchio è utilizzato per la calibrazione del pirometro agli alti punti di fusione di alluminio, oro e palladio. Nell'elencare i vantaggi del pirometro termoelettrico, Barus indica, tra gli altri, quanto segue: si può misurare la temperatura di uno spazio estremamente piccolo; si possono misurare temperature fino al punto di fusione del platino e anche oltre, ponendo la lega in un involucro refrattario e utilizzando metalli in forma liquida; le indicazioni del pirometro sono costanti a meno dello 0,1% per diversi anni, ed inoltre si ottengono quasi istantaneamente.

Nel 1892 e 1895 sono apparsi i lavori di Holborn e Wien, già ricordati. Essi hanno studiato l'elemento Le Chatelier (platino e lega di platino con il 10% di rodio) confrontando le sue indicazioni con quelle del termometro ad aria. Dal serbatoio di porcellana di quest'ultimo

partivano due tubi in direzioni opposte; i fili del pirometro, la cui saldatura era al centro del serbatoio, passavano in questi tubi. Uno di essi era in comunicazione con un normale manometro a mercurio. Il coefficiente di dilatazione della porcellana è stato determinato e trovato uguale a 0,000044 e indipendente dalla temperatura. Holborn e Wien si sono assicurati che il ripetuto riscaldamento del pirometro a  $1400^\circ$  non introducesse in lui alcuna modifica; la temperatura  $t$  può essere espressa in funzione della forza elettromotrice  $e$  della forma

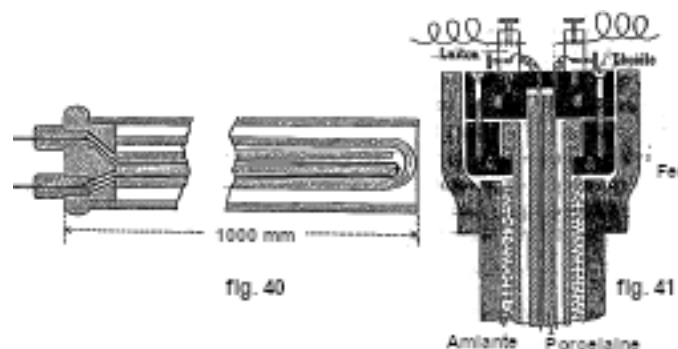
$$t = Ae - Be^2 + Ce^3 \quad (2.64)$$

dove  $A, B, C$  sono costanti, che hanno valori diversi per diversi esemplari di pirometro. Esprimendo  $e$  in microvolt, si è trovato, per un certo esemplare come esempio

$$t = 13,76e - 0,001841e^2 + 0,000001378e^3$$

nei limiti di  $400^\circ$  e  $1440^\circ$ .

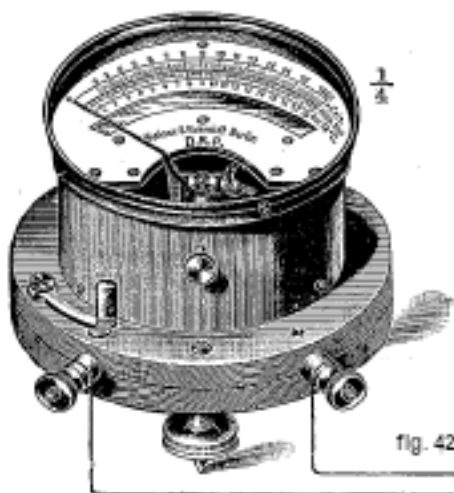
Successivamente (1899 e 1900), Holborn e Day hanno ripreso lo studio del termoelemento di Le Chatelier, e hanno confrontato le sue indicazioni con quelle di uno termometro ad aria. Lindeck e Rothe (1900) e Day e Allen (1904) hanno studiato questa coppia ad alte temperature. Poiché il carbonio esercita un'azione dannosa su questo pirometro, bisogna collocarlo in tubi di porcellana. La precisione della misura raggiunge  $\pm 5^\circ$  a  $1000^\circ$ . La figura 40 rappresenta la costruzione interna del pirometro di Le Chatelier, nella forma datagli nelle officine di Kaiser e Schmidt a Berlino e da Heraeus a Hanau, sulle indicazioni di Holborn e di Wien. È costituito da due fili di 0,6 mm di diametro e circa 1,50 m di lunghezza, che sono uniti per fusione ad una delle loro estremità e in modo tale che nel punto d'incontro vi sia una sferetta del diametro di 0,001 m. I fili sono isolati l'uno dall'altro da un sottile tubo di porcellana. A seconda della natura della ricerca, il pirometro viene utilizzato nudo o in una semplice custodia di porcellana, o anche, soprattutto per il controllo dei fuochi, ecc., con uno speciale involucro protettivo. Il dettaglio della struttura dell'elemento assemblato è mostrata in figura 41.



Un disco A in gomma temprata, forato al centro, è applicato dal basso al tubo esterno in porcellana B. L'armatura anulare del tubo in porcellana B è alloggiata in una cavità del disco A. Tra A e B è posto un cordolo di amianto. Il piccolo tubo interno di porcellana si alza un po' sopra B ed è posto per la sua estremità superiore in una cavità formata nel disco di gomma indurita C, che attraversa così i due fili del pirometro, che sono tenuti ciascuno da un terminale. A e C sono avvitati insieme. Intorno al tubo esterno di porcellana è avvolto un cordone di amianto e il tutto è racchiuso in un tubo di ferro D. Per alte temperature, si riempie l'intervallo tra il tubo di ferro e quello di porcellana con sabbia al quarzo. Il tubo di ferro D è avvitato in un manicotto E, che è collegato agli anelli di gomma temprata. Dopo aver allentato le tre viti che tengono il manicotto, si può rimuovere l'involucro del tubo di porcellana e utilizzare l'elemento per le misure, senza il suo involucro protettivo. Lo strumento comprende anche un galvanometro

D'Arsonval (fig. 42), la cui scala fornisce direttamente la temperatura della saldatura e arriva fino a 1500°.

John Mc Crae ha utilizzato l'elemento Le Chatelier per determinare i punti di fusione di tutta una serie di sali inorganici. Schöntjes ha costruito un pirometro trasportabile, comprendente la coppia termoelettrica Le Chatelier e un millivoltmetro di Weston (Volume IV). Day e Allen (1904) sono arrivati nelle loro ricerche fino a 1600°. Siemens e Halske (1904) costruirono un pirometro termoelettrico.



## 15. Misura di temperature molto basse

Per la misura di temperature molto basse vengono utilizzati termometri a gas e coppie termoelettriche. Wroblenski ha confrontato le indicazioni del termometro a idrogeno con quelle della coppia termoelettrica rame-palladio, a temperature di 100°, 0°, -102,9°, -131°; si ottengono le ultime due temperature nell'etilene liquido, bollenti rispettivamente alla pressione atmosferica e a quella di 30 millimetri di una colonna di mercurio. Ha trovato, da questo confronto, che la temperatura  $t$  e le deviazioni del galvanometro, che si potrebbero considerare come una misura della forza elettromotrice  $e$ , erano legati dall'equazione

$$t = 7,3256e - 0,12749e^2 + 0,0073998e^3 \quad (2.65)$$

che richiama, per la sua forma e anche per la disposizione dei segni, l'equazione (48). Le quantità  $e$  sono negative, quando la temperatura della saldatura, che serve per misurare le temperature, è inferiore a 0°, cioè inferiore alla temperatura dell'altra saldatura del filo di palladio e del filo di rame, che va al galvanometro. Applicando la formula (49), Wroblenski ha misurato, utilizzando un termometro a idrogeno e una coppia termoelettrica, le temperature dell'ossigeno liquido e dell'azoto liquido bollenti a pressione atmosferica, e ha ottenuto temperature del tutto analoghe con i due metodi: -184,1° e -193,2°. La formula (49) è quindi esatta entro ampi limiti, da +100° a -190°. Al di sotto di -200°, le indicazioni dei due dispositivi non concordavano più e Wroblenski pensava che il termometro a idrogeno desse un risultato impreciso, perché la temperatura di -200° si avvicina a quella alla quale si può trovare idrogeno allo stato liquido.

Tuttavia, Olszewski è giunto a un'altra conclusione, confrontando tra loro termometri a gas pieni di idrogeno, azoto, ossigeno e biossido di azoto. Gli ultimi tre termometri davano letture a -150°, che non differivano più di 1° o 2° da quelle del termometro a idrogeno, sebbene il biossido di azoto si possa liquefare a -93°,5, l'ossigeno a -118°,8 e l'azoto a -146°. Se ne deve dedurre che anche il termometro a idrogeno dà risultati esatti sotto -200°. Rimane, però, questo importante risultato, che la coppia termoelettrica Cu-Pd consente la misura della temperatura fino a -190°.

Travers e Jaquerod (1903) hanno proposto di utilizzare l'elio per la misura di temperature molto basse. Hanno scoperto che il termometro a idrogeno, alla temperatura dell'ossigeno liquido, segna  $0,1^\circ$  in meno del termometro a elio, supponendo, in entrambi i termometri, il gas a  $0^\circ$  e alla pressione di  $1000\text{ mm}$ . Olszewski aveva, d'altronde, già prima (1896) confrontato tra loro i termometri a idrogeno ed elio; aveva trovato che sono in perfetto accordo fino a  $-210^\circ$ .

Witkowski ha costruito uno strumento per la misura di temperature molto basse. La parte principale di questo dispositivo è costituita da un filo di platino argento (diametro  $0,06\text{ mm}$ , lunghezza da 2 a 3 metri), di cui si misura la resistenza elettrica. Egli ha stabilito, per confronto con il termometro a idrogeno, una tabella delle resistenze  $R$  in funzione della temperatura  $t$ . Diamo qui alcuni suoi valori:

| $t$         | $R$    | $t$          | $R$   |
|-------------|--------|--------------|-------|
| $+50^\circ$ | 1105,9 | $-100^\circ$ | 778,9 |
| $0^\circ$   | 1000,0 | $-150^\circ$ | 661,5 |
| $-50^\circ$ | 891,4  | $-180^\circ$ | 588,0 |

$R$  è espressa in ohm; Witkowski afferma che la precisione delle misure raggiunge  $1/20$  di grado.

Kamerlingh Onnes ha utilizzato, per la misura di bassissime temperature, la coppia termoelettrica rame-palladio, le cui indicazioni ha accuratamente confrontato con quelle del termometro a idrogeno. Successivamente (1903) ha impiegato il termoelemento constantana-acciaio e ha raggiunto la temperatura di  $-210^\circ$ .

Dewar (1905) ha studiato il termoelemento palladio-platino alle temperature più basse che si siano raggiunte, cioè fino alla temperatura di  $14^\circ,4$  ass. ( $-258,6^\circ$ ) dell'idrogeno solido che vaporizza a bassa pressione. Ha trovato che un'equazione della forma  $E = aT + bT^2$ , dove  $E$  è la forza elettromotrice e  $T$  la temperatura assoluta, può essere utilizzata per misurare temperature comprese tra  $6^\circ$  ass. e  $35^\circ$  ass., quando il punto di saldatura è nell'idrogeno in ebollizione ( $20^\circ,5$  ass.).

Holborn e Wien hanno studiato la variazione, in funzione della temperatura  $t$  del termometro a idrogeno, la resistenza  $w$  di un filo di platino e l'intensità  $e$  della forza elettromotrice della coppia: ferro-constantana (lega); hanno ottenuto tra  $0^\circ$  e  $-190^\circ$

$$t = -258,3 + 5,0767w + 0,005855w^2$$

dove  $w$  è espressa in ohm (per il filo studiato). hanno trovato inoltre tra  $0^\circ$  e  $-190^\circ$

$$t = -0,0178e - 0,0000008784e^2$$

dove  $e$  è espressa in microvolt.

Ladenburg e Krügel si sono serviti, invece di un'equazione quadratica, di una equazione cubica, che esprime naturalmente più esattamente la dipendenza tra le grandezze  $t$  ed  $e$ . Meilink (1905) ha trovato che un'equazione cubica è soddisfacente fino a  $-197^\circ$  ma non è così per temperature ancora più basse.

Pellat (1901) ha utilizzato il fenomeno di Peltier (Volume IV) per la misura delle basse temperature: Rothe (1902) ha mostrato che un termometro contenente pentano in commercio è molto comodo per misurare temperature più elevate. In un lavoro più recente (1904), ha reso noto i risultati di altre ricerche su questo termometro. Ha riconosciuto che con un termometro a pentano, si può misurare verso  $-190^\circ$  differenza di temperatura a meno di circa  $\pm 0,02^\circ$ . La ditta Dr Siebert e Kühn costruì tali termometri, che vanno fino a  $-200^\circ$ .

Abbiamo già parlato dell'impiego dell'etere di petrolio come liquido termometrico.

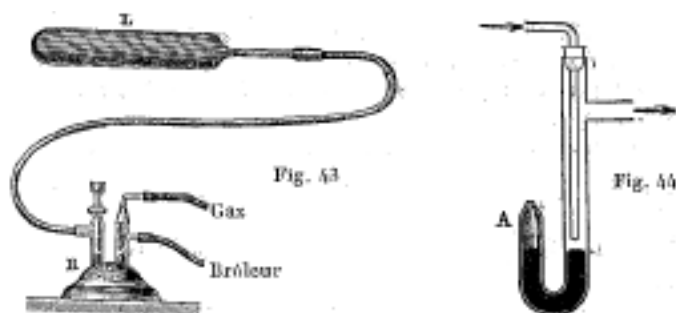
Per determinare la temperatura di ebollizione dell'aria liquida, che varia a seconda del contenuto di ossigeno tra  $-182,4^\circ$  e  $-195,7^\circ$ , Behn e Kebitz (1903) hanno utilizzato una

serie di galleggianti in vetro di densità media diversa. Questo metodo sembra essere molto conveniente, poiché il peso specifico dell'aria liquida varia entro ampi limiti, tra 0,791 e 1,131 tra le temperature sopra indicate.

Shearer ha pubblicato un'esposizione di tutti i lavori relativi alla misura delle basse temperature, apparso tra il 1890 e il 1902.

## 16. Termostati

Si chiamano termoregolatori o termostati dei dispositivi per mezzo dei quali si mantiene, per un certo tempo, a volte molto lungo, una temperatura costante fissa in un dato mezzo, generalmente liquido. Si troveranno i dettagli sulla costruzione dei termostati, tra gli altri, nell'opera di Ostwald-Luther, *Hand-und Hilfsbuch zur Ausführung physiko-chemischer Messungen*, Lipsia, 1902, pagine 60-78. Bodenstein ha fornito una descrizione dettagliata e uno studio di diversi termostati per temperature comprese tra  $100^{\circ}$  e  $700^{\circ}$ . Ci limiteremo a descrivere uno dei termostati, che regolano l'arrivo del gas al bruciatore preposto al riscaldamento dell'ambiente dato. La figura 43 fornisce lo schema del dispositivo. Nel mezzo da riscaldare, ad esempio in un recipiente contenente acqua, sotto il quale si trova un bruciatore a gas acceso, è inserito un serbatoio L riempito d'aria e comunicante con un tubo R ad U, la cui parte inferiore contiene mercurio. Il gas scorre attraverso lo stretto tubo interno, la cui apertura inferiore si apre a poca distanza dal mercurio, quando la temperatura  $T$  del serbatoio L è quella che si vuole mantenere; poi va al bruciatore. Quando la temperatura del mezzo è superiore a  $T$ , l'aria si espande in L; il mercurio sale allora nel ramo destro e chiude l'apertura del tubo di ingresso del gas. Affinché la fiamma non si spenga, la si alimenta ancora attraverso un altro tubo, dotato di rubinetto a malapena aperto. Quando il mezzo si raffredda, l'apertura si riapre e la fiamma del bruciatore aumenta.



I termostati svolgono un ruolo importante nelle ricerche batteriologiche. Gli strumenti di questo tipo dovuti a D'Arsonval, Lautenscläger, Altmann, Ogniannikow (*Le Docteur*, n° 32; 1889); Krassiltschik (*Le Docteur*, n° 30; 1892), Reichert, ecc., sono in parte descritti nei lavori: Geissler, *Cours de bactériologie clinique*, San Pietroburgo, 1893, p. 8-11, e Gabritschewski, *Guide de bactériologie clinique*, San Pietroburgo, 1893, p. 59-63.

Se la temperatura  $T$  è uguale a quella di ebollizione di una qualsiasi sostanza, ci si può servire del termostato d'Andreae rappresentato in figura 44, che è posto direttamente nel mezzo. La sostanza; considerata è posta nel ramo chiuso A al di sopra del mercurio; quando la temperatura del mezzo diventa superiore a  $T$ , la sostanza inizia a bollire, preme sul mercurio che sale nel ramo di destra e chiude così l'ingresso del gas. Tramite questo termostato è possibile mantenere la temperatura costante entro  $0^{\circ},04$ .



# 3 Variazione delle dimensioni dei corpi e della pressione in funzione della temperatura

## 1. Coefficienti termici delle dimensioni dei corpi solidi

Abbiamo stabilito la formula generale (1-6) per il coefficiente termico medio tra due temperature assegnate  $t_1$  e  $t_2$  e la formula (7, a) per il coefficiente termico a una data temperatura  $t$ ; queste formule si riferivano a una grandezza fisica qualsiasi  $z$ , variante con la temperatura in condizioni determinate.

Nel presente Capitolo, considereremo il caso in cui  $z$  rappresenta una delle grandezze che determinano la forma geometrica di un corpo solido, ad esempio la lunghezza  $l$ , la superficie  $s$  o il volume  $v$ ; di solito si aggiunge poi la condizione supplementare che la pressione esterna che agisce sul corpo è costante. Quanto all'influenza, menzionata nel titolo di questo capitolo, della temperatura sulla pressione esercitata dal corpo sull'involuppo che lo limita, la considereremo solo per corpi allo stato gassoso o liquido.

Supporremo che il corpo solido considerato sia isotropo e che di conseguenza l'azione della temperatura sulle dimensioni lineari non dipenda dalla direzione di queste ultime. Considereremo più avanti il caso di un corpo anisotropo. Siano  $l_0$  e  $l_1$ , (o semplicemente  $l$ ) la distanza a  $0^\circ$  e a  $t^\circ$  tra due punti di un corpo solido, cioè quella che spesso si può chiamare la lunghezza di questo corpo solido. Possiamo scrivere

$$l = f(t) \quad (3.1)$$

Questa funzione si può esprimere empiricamente nella forma

$$l = l_0 (1 + At + Bt^2 + Ct^3 + \dots) \quad (3.2)$$

Dalla formula generale (1-6), abbiamo, per il *coefficiente medio della dilatazione lineare* l'espressione

$$\alpha_{1,2} = \frac{1}{l_0} \frac{l_2 - l_1}{t_2 - t_1} \quad (3.3)$$

dove  $l_1$  e  $l_2$  sono i valori della lunghezza alle temperature  $t_1$  e  $t_2$ . Si ha dalla (2) e (3),

$$\alpha_{1,2} = A + B(t_1 + t_2) + C(t_1^2 + t_1 t_2 + t_2^2) + \dots \quad (3.4)$$

Se  $t_1 = 0$  e  $t_2 = t$ , si ottiene per il coefficiente medio tra  $0^\circ$  e  $t^\circ$ ,

$$\alpha_t = A + Bt + Ct^2 + \dots \quad (3.5)$$

Per il coefficiente di dilatazione lineare a  $t^\circ$ , si ha, dalla (1-6),

$$\alpha = A + 2Bt + 3Ct^2 + \dots \quad (3.6)$$

valore che si deduce dalla (4) ponendo  $t_2 = t_1 + \Delta t_1$ , e poi  $\Delta t_1 = 0$  e  $t_1 = t$ , o più semplicemente  $t_1 = t_2 = t$ . Se il coefficiente  $\alpha = f(t)$ , dato in funzione della temperatura, è in particolare della forma

$$\alpha = \alpha_0 + \alpha_1 + \alpha_2 t^2 + \dots \quad (3.7)$$

si ha, in generale,

$$l = l_0 \left[ 1 + \int_0^l \alpha dl \right] \quad (3.8)$$

e di conseguenza in particolare

$$l = l_0 \left( 1 + \alpha_0 t + \frac{1}{2} \alpha_1 t^2 + \frac{1}{3} \alpha_2 t^3 + \dots \right) \quad (3.9)$$

Per l'aumento di lunghezza  $l_2 - l_1$ , corrispondente all'incremento di temperatura da  $t_1$  a  $t_2$ , abbiamo  $l_2 - l_1 = l_0 \int_{l_1}^{l_2} \alpha dl$ , e in particolare

$$l_2 - l_1 = l_0 (t_2 - t_1) \left[ \alpha_0 + \frac{1}{2} \alpha_1 (t_1 + t_2) + \frac{1}{3} \alpha_2 (t_1^2 + t_1 t_2 + t_2^2) + \dots \right]$$

Il confronto tra la (9) e la (2) mostra che  $\alpha_0 = A$ ,  $\frac{1}{2} \alpha_1 = B$ ,  $\frac{1}{3} \alpha_2 = C$ , ecc., e per la (4) dà

$$l_2 - l_1 = l_0 \alpha_{1,2} (t_2 - t_1) \quad (3.10)$$

Ponendo di nuovo  $t_1 = 0$  e  $t_2 = t$ , otteniamo

$$l - l_0 = l_0 \alpha_t t$$

o

$$l = l_0 (1 + \alpha_t t) \quad (3.11)$$

Si possono stabilire, per la superficie  $s$  e per il volume  $v$ , formule del tutto analoghe alle formule da (2) a (11), con l'unica differenza che al posto dei diversi  $\alpha$ , si presentano i coefficienti  $\beta$  e  $\gamma$  di dilatazione superficiale o cubica. Per un mezzo *isotropo*, si ha  $\beta = 2\alpha$  e  $\gamma = 3\alpha$ .

A volte si considera, invece delle grandezze (1-16) e (1-18), che scriveremo nella forma

$$\alpha = \frac{1}{l_0} \frac{\partial l}{\partial t} \quad \gamma = \frac{1}{v_0} \frac{\partial v}{\partial t} \quad (3.12)$$

le grandezze

$$\alpha' = \frac{1}{l} \frac{\partial l}{\partial t} \quad \gamma' = \frac{1}{v} \frac{\partial v}{\partial t} \quad (3.13)$$

che sono interessanti dal punto di vista matematico. Se  $\gamma' = 3\alpha' = \text{cost}$ , si ha

$$l = l_0 e^{\alpha' t} \quad v = v_0 e^{\gamma' t} \quad (3.14)$$

Occorre fare, in merito alla dilatazione termica dei corpi solidi, la seguente importante osservazione. La dilatazione di un corpo solido omogeneo M (fig. 45) si svolge, in ogni sua parte, in totale libertà, senza la comparsa di tensioni o pressioni interne. Così, ad esempio, la dilatazione di una porzione interna A, che può essere pensata come isolata, non comporta nessuno sforzo sul resto del corpo BBB. Questo è facilmente spiegabile, se si osserva che è possibile separare artificialmente da un corpo solido omogeneo, a qualsiasi temperatura non troppo vicina al punto di fusione, una qualsiasi porzione interna di questo corpo, senza che la restante porzione BBB comporti alcun cambiamento nella forma (supponiamo questa operazione praticamente fattibile). Se la porzione A esercitasse uno sforzo sulla porzione BBB a una qualsiasi temperatura, la rimozione di questa porzione A comporterebbe un cambiamento nella cavità interna, che non si osserva. Ne consegue che la massa BBB riscaldandosi occupa lo spazio limite all'interno e all'esterno in linea tratteggiata, senza esservi costretta dall'espansione della parte A; massa BBB in riscaldamento sperimenterebbe esattamente lo stesso cambiamento, se la parte A fosse completamente assente. Questo è quanto si può ancora esprimere dicendo che la deformazione termica che consideriamo è omogenea. Ne consegue che, *nel riscaldamento di un corpo cavo, la cavità si dilata tanto quanto se fosse riempita della stessa sostanza del suo involucro (corpo cavo)*. Abbiamo già usato numerose volte questa proposizione.

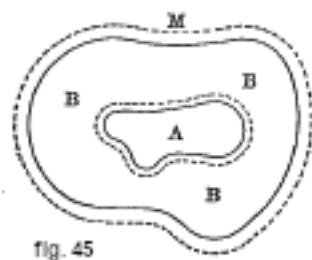


fig. 45

## 2. Metodi per la misura dei coefficienti di dilatazione

I. METODO DI LAPLACE E DI LAVOISIER. - Tra le prime misure precise del coefficiente di dilatazione lineare dei corpi solidi, dobbiamo collocare quelle realizzate da Laplace e Lavoisier. La spiegazione del loro metodo si comprende dalla figura schematica 46. La barra  $kl$ , realizzata con la sostanza da studiare, poggia su due rulli in una custodia di metallo, sotto il quale c'è un fornello. L'estremità  $k$  poggia su una traversa verticale fissa, non mostrata in figura. L'estremità  $l$  poggia su una lamina di vetro verticale  $ol$ , invariabilmente legato al cannocchiale  $ab$ , mobile attorno al punto  $o$ . Si possono vedere, attraverso questo telescopio, le divisioni di un righello graduato verticale, posto a una distanza di 200 m, e determinare il punto  $f$ , la cui posizione coincide con il filo dell'oculare  $b$ .

Si riempie prima di ghiaccio sciolto la custodia, nella quale si trova  $kl$ ; si porta  $ol$  a contatto con  $kl$  e, quando i termometri posti in più punti del bagno sono invariabili, si compie la lettura sulla scala. La custodia viene quindi riempita con olio o acqua e il liquido viene riscaldato fino a una certa temperatura, che viene determinata utilizzando termometri a mercurio. La barra  $kl$ , dilatandosi, porta  $ol$  alla posizione  $om$ , in modo che il telescopio  $ab$  ruota dell'angolo  $lom$  attorno all'asse  $o$ . L'osservatore vede quindi invece di  $f$  un'altra divisione  $s$  della scala. Se si indica con  $\Delta$  l'allungamento  $lm$  della barra  $kl$ , è chiaro che  $fs : \Delta = fo : ol$ . Si ottiene così l'allungamento  $\Delta$  a una scala notevolmente ingrandita. Conoscendo la lunghezza della barra, l'allungamento  $\Delta$  e l'aumento di temperatura, è facile determinare il coefficiente medio di dilatazione tra  $0^\circ$  e la temperatura  $t$  dell'acqua o dell'olio.

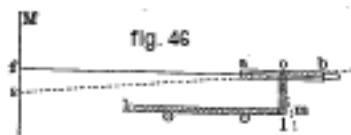


fig. 46

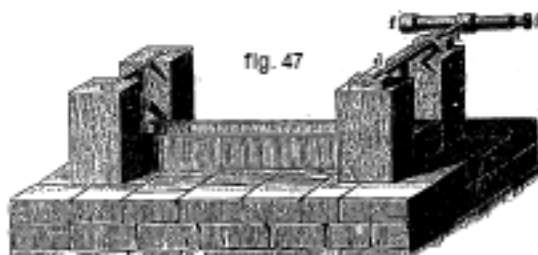


fig. 47

Lavoisier e Laplace si sono serviti dello strumento rappresentato in figura 47.

La barra da studiare  $a$  era sostenuta da lamine verticali di vetro di Saint Gobain portanti dei rulli, in modo da non opporre resistenza all'allungamento e all'accorciamento della barra. Una lamina di vetro  $b$ , posta verticalmente e solidamente fissata da traversine di ferro tra cubi di pietra di taglio, serviva da punto fisso a una delle estremità della barra  $a$ , mentre l'altra estremità poggiava su una lamina di vetro simile  $c$ , che poteva ruotare assieme al telescopio  $f$  attorno all'asse orizzontale  $d$ .

Lavoisier e Laplace hanno determinato con questo strumento, i coefficienti di dilatazione lineare di diversi metalli, così come di differenti tipi di vetro.

II. METODO DI FUESS E GLATZEL. - Di un certo interesse è lo strumento costruito dal meccanico Fuess, con l'ausilio del quale Glatzel ha determinato i coefficienti di dilatazione di vari corpi solidi. Una barra verticale della sostanza da studiare è posta in un tubo di rame, circondato da un recipiente, la cui temperatura può essere variata rapidamente, facendo passare attraverso di esso una corrente di vapore o una corrente d'acqua. L'asta appoggia in basso su una vite micrometrica e in alto sul braccio più corto di una leva, l'altro braccio della quale, a forma di ago, percorre le divisioni di un arco graduato verticale. Dopo ogni riscaldamento o raffreddamento, si porta, per mezzo della vite micrometrica, la barra in una posizione tale che l'ago sia sullo zero della scala. Il numero di giri della testa della vite dà la variazione cercata della lunghezza dell'asta. Vandevivek (1898) ha utilizzato un metodo simile.

III. METODO DIFFERENZIALE. - Borda ha adottato, per lo studio dei righelli utilizzati nella misura del meridiano francese, un metodo proposto da De Luc. Un righello di platino AB (fig. 48) lungo 12 piedi è stato posto accanto a un righello di rame A'B'. Alla sua estremità B, il righello AB era munito di una graduazione, e A'B' portava pure divisioni alla sua estremità B', formando un nonio con le precedenti. Dilatandosi il rame più del platino, l'estremità B' si è spostata in un riscaldamento lungo AB e la lettura del nonio è cambiata. Le letture erano prese da 0° a 100°. Conoscendo il coefficiente di dilatazione del platino, si poteva dedurre quello del rame. Dulong e Petit hanno utilizzato questo metodo, nello studio della dilatazione termica di diversi corpi; la lunghezza delle aste, nei loro esperimenti, era di 1,2 m.

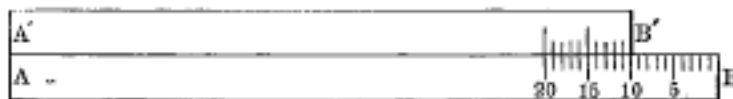


Fig. 48

IV. METODO DEL TERMOMETRO A PESO. - Abbiamo descritto il termometro a peso, nel § 10 del capitolo precedente, e mostrato come possa essere utilizzato per misurare una temperatura  $t$ , quando si conoscono, per l'intervallo  $0^\circ, t^\circ$  i coefficienti medi di dilatazione cubica  $\alpha_t$  e  $\beta_t$ , del liquido (mercurio), che riempie il termometro, e della sostanza (vetro) con cui è fatto; a tale scopo vengono utilizzate le formule (2-28) e (2-31). Supponiamo ora che il coefficiente di dilatazione  $\alpha_t$  del liquido sia stato determinato con un qualsiasi metodo e misuriamo la temperatura  $t$ , fino alla quale il dispositivo viene riscaldato, utilizzando un altro termometro, ad esempio un termometro ad aria; il metodo descritto ci fornisce quindi il coefficiente di dilatazione cubica  $\beta_t$  dell'involucro mediante la formula (2-27),

$$P_t (1 + t\alpha_t) = P_0 (1 + t\beta_t) \quad (3.15)$$

nella quale  $P_0$  e  $P_t$  indicano i pesi del mercurio che riempie il termometro a  $0^\circ$  e a  $t^\circ$ . Si ricava dalla (15)

$$\beta_t = \frac{P_t (1 + t\alpha_t) - P_0}{P_0 t} \quad (3.16)$$

Lo strumento, la cui costruzione è identica a quella del termometro a peso, può essere utilizzato anche per determinare il coefficiente di dilatazione cubica di un eventuale corpo solido che può essere introdotto in esso (vedi figura 49), dandogli la forma di un cilindro o un parallelepipedo. Occorre conoscere il peso  $p$  di questo corpo e la sua densità da  $d_0$  a  $0^\circ$ , nonché i coefficienti di dilatazione  $\alpha_t$  e  $\beta_t$  del mercurio e del vetro;  $\beta_t$  è determinato in anticipo con il metodo sopra esposto per la natura del vetro dato. Indichiamo di nuovo con  $P_0$  e  $P_t$  i pesi del mercurio che riempiono a  $0^\circ$  e a  $t^\circ$  lo spazio libero nello strumento, e con  $\delta_0$  la densità del mercurio a  $0^\circ$ . Il

volume occupato nello strumento dal corpo studiato e dal mercurio a  $0^\circ$  è uguale a  $\frac{P}{d_0} + \frac{P_0}{\delta_0}$ , e di conseguenza questo volume diviene a  $t^\circ$

$$\left(\frac{P}{d_0} + \frac{P_0}{\delta_0}\right)(1 + \beta_t t)$$

Lo strumento contiene allora il corpo e il mercurio rimanente  $P_t$ . Il volume a  $t^\circ$  del corpo è uguale a  $\frac{P(1+x_t t)}{d_0}$ , dove  $x_t$  è il coefficiente medio cercato di dilatazione cubica del corpo tra  $0^\circ$  e  $t^\circ$ ; il volume di mercurio è uguale a  $\frac{P(1+\alpha_t t)}{\delta_0}$ . Abbiamo l'uguaglianza seguente

$$\left(\frac{P}{d_0} + \frac{P_0}{\delta_0}\right)(1 + \beta_t t) = \frac{P(1 + x_t t)}{d_0} + \frac{P(1 + \alpha_t t)}{\delta_0} \quad (3.17)$$

per mezzo del quale si determina la quantità  $x_t$  desiderata. Questo metodo è stato adottato da Dulong e Petit, per la misura dei coefficienti di dilatazione cubica di diversi metalli. Il mercurio può essere sostituito da un altro liquido.



V. METODO DI MATTHIESEN E DI KOPP. - Si ottiene il coefficiente di dilatazione cubica di un corpo solido determinandone la densità a diverse temperature, essendo la densità inversamente proporzionale al volume. Le densità  $d_0$  e  $d_t$  corrispondenti alle temperature  $0^\circ$  e  $t^\circ$  sono correlate dalla seguente equazione

$$d_t = \frac{d_0}{1 + \alpha_t t} \quad (3.18)$$

dove  $\alpha_t$  rappresenta il coefficiente medio di dilatazione cubica compreso tra  $0^\circ$  e  $t^\circ$ . Tale è il fondamento del metodo di Matthiesen e di Kopp. Matthiesen ha proceduto come segue: dapprima determinò i coefficienti di dilatazione lineare di bacchette di vetro, quindi, con il metodo di Archimede, utilizzando pezzi dello stesso vetro, la densità dell'acqua a diverse temperature. Infine, ha determinato la perdita di peso dei corpi studiati in acqua riscaldata alle temperature considerate, cioè determinava con il metodo di Archimede la densità  $d_t$  di questi corpi a queste temperature. Kopp ha determinato la densità di un'intera serie di metalli, minerali e vetri a diverse temperature con il metodo del picnometro.

VI. METODO DI FIZEAU. - L'ingegnoso metodo di Fizeau, che è oggi molto utilizzato grazie ai lavori di Benoit e Abbe, si basa su un principio che fa comprendere la figura 50, rappresentante lo strumento di Fizeau in una forma semplificata. Tre viti, soltanto due delle quali sono visibili in figura, attraversano una lastra circolare nelle vicinanze dei bordi, e formanti con questa una tavoletta a tre piedi, sulla quale si posa il corpo di cui si vuole determinare il coefficiente di dilatazione lineare. Le viti sono fatte oggi in una lega di platino con il 10% di iridio. Sulle punte superiori smussate delle viti poggia una lamina di vetro, e si regola la lunghezza di questi piedi filettati al di sopra della tavoletta, in modo che rimanga tra la superficie inferiore della lamina di vetro e la faccia superiore del corpo un sottile strato d'aria. La superficie del corpo non è perfettamente piana (nel metodo originario di Fizeau), ma leggermente convessa per esempio. Se si illumina lo strumento dall'alto con una luce omogenea (monocromatica), appariranno delle frange di interferenza nello strato d'aria interposto, sotto forma di anelli di Newton, per esempio, quando la superficie del corpo è convessa nel mezzo: in generale queste frange si presentano sotto forma di curve scure e luminose. Quando le superfici della lamina di vetro e del corpo sono perfettamente piane, ma non assolutamente parallele, le frange formano righe diritte parallele all'intersezione dei due piani.

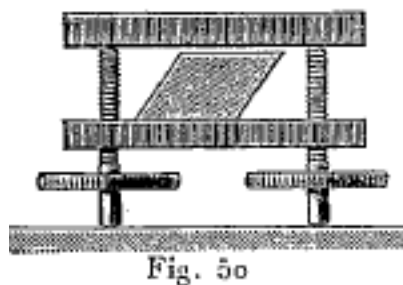


Fig. 50

Una frangia scura si forma nei luoghi in cui lo spessore  $d$  dello strato d'aria è uguale a  $m\lambda/2$ , essendo  $m$  un numero intero e indicando  $\lambda$  la lunghezza d'onda della luce omogenea impiegata; per la frangia vicina, da una parte di quella considerata, bisogna prendere  $m - 1$  invece di  $m$  e, per quella che si trova dall'altro lato,  $m + 1$ .

Se la temperatura  $t$  comincia a crescere, lo spessore  $d$  dello strato d'aria cambia della quantità  $\Delta$ , che è uguale alla differenza delle dilatazioni lineari dei piedi filettati sormontanti la tavoletta e del corpo che poggia su di essa. A causa della variazione incessante dello spessore  $d$ , si produce uno spostamento continuo di tutto il sistema di frange dei luoghi in cui  $d$  è maggiore verso quelli dove è minore, quando  $d$  aumenta per riscaldamento; se, al contrario,  $d$  diminuisce per riscaldamento, cioè se il corpo si dilata più dei piedi, il movimento delle frange avviene in senso contrario. Contando il numero  $N$  di frange, che passano, in un riscaldamento del dispositivo da  $t_1^\circ$  a  $t_2^\circ$ , davanti a qualsiasi segno qualunque fatto sulla superficie inferiore del vetro o davanti al punto di intersezione dei fili dell'oculare del telescopio, si ottiene facilmente il coefficiente  $\alpha$  di dilatazione lineare cercato del corpo. Supponiamo che il coefficiente di dilatazione lineare dei piedini filettati sia uguale a  $\beta$  (vedremo più avanti come si determina); indichiamo con  $L$  la lunghezza dei piedini filettati sopra la superficie della tavoletta, con  $l$  l'altezza del corpo studiato;  $L$  è ovviamente un po' più grande di  $l$ . Supponiamo infine che la temperatura sia variata di  $\tau = t_2^\circ - t_1^\circ$ .

La variazione  $\Delta$  dello spessore  $d$  è evidentemente uguale a  $N\lambda/2$ ; se ne deduce immediatamente che

$$\pm\Delta = \pm N\frac{\lambda}{2} = L\beta\tau - l\alpha\tau \quad (3.19)$$

ciò che permette di determinare la grandezza cercata  $\alpha$ . Il doppio segno  $\pm$  significa che  $N\lambda/2$  è uguale alla differenza  $L\beta\tau - l\alpha\tau$ ; o alla differenza opposta  $l\alpha\tau - L\beta\tau$ , a seconda che una o l'altra è positiva.

Quando ci si serve della luce gialla di una fiamma al sodio, si ha  $\lambda/2 = 0,000294 \text{ mm}$ ; una tale variazione dello spessore  $d$  produce già uno spostamento delle frange così grande che una frangia viene ad occupare il posto della sua vicina. Si può osservare uno spostamento delle frange di 0,1 della loro distanza reciproca; ne consegue che la misura  $\Delta$  può essere determinata a meno di 0,00003 mm. Fizeau aveva inciso sulla superficie del vetro 10 punti e Benoit 25, che servivano per la determinazione esatta dei piccoli spostamenti di tutta una serie di frange. La media di tutte le misure dava la grandezza dello spostamento delle frange fino ad una certa frazione della loro distanza reciproca.

La formula (19) non è del tutto esatta, perché non abbiamo tenuto conto che la lunghezza d'onda  $\lambda$  nell'aria cambia contemporaneamente alla temperatura. È facile introdurre la correzione corrispondente.

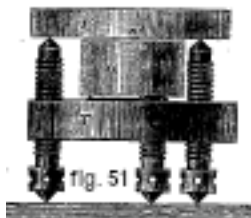
Per determinare la quantità  $\beta$ , la tavoletta viene sollevata più in alto e si osservano le frange di interferenza, che compaiono tra la superficie della tavoletta (sulla quale non poggia nessun corpo) e la superficie inferiore del vetro.

Benoit ha studiato attentamente il metodo di Fizeau migliorandolo notevolmente; i risultati dei suoi lavori sono esposti in due importanti memorie.

Ottenne, per il coefficiente medio di dilatazione lineare delle viti in lega di Pt con il 10% di iridio,

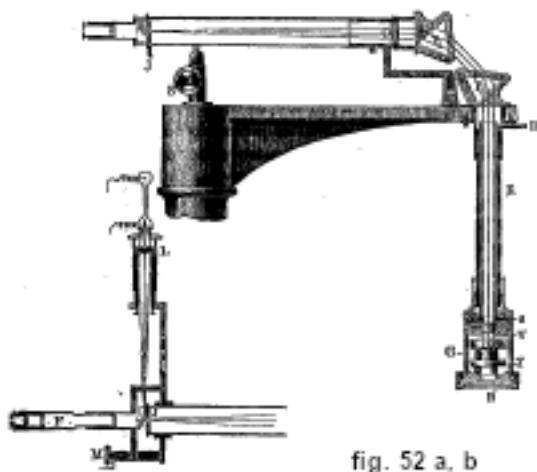
$$\alpha_t = (8539,6 + 2,298t) 10^{-9}$$

Figura 3.1: \*



Il metodo di Fizeau modificato da Abbe è di grande interesse. L'apparato di Abbe è stato descritto e poi perfezionato (1898) da Pulfrich. Abbe ha utilizzato come sorgente luminosa due o tre righe emesse da un tubo Geissler incandescente e aventi diverse lunghezze d'onda. Ciò consentiva di evitare il faticoso conteggio delle frange, che passano davanti alle tacche durante il riscaldamento del dispositivo, cioè durante parecchie ore. Nel metodo di Abbe è sufficiente misurare alle temperature  $t_1$  e  $t_2$  le distanze della tacca alla linea centrale più vicina tra due frange, per due o meglio per tre  $\lambda$  diverse.

Non possiamo entrare più nel dettaglio, e ci limiteremo a descrivere brevemente la costruzione dello strumento di Abbe. L'apparato interferenziale è rappresentato in figura 51;  $O$  è una lamina della sostanza allo studio;  $P$  è il vetrino, le cui facce non sono del tutto parallele (formano un angolo di  $20'$ ), in modo che i raggi, cadendo dall'alto perpendicolarmente alla faccia inferiore del vetrino e riflessi dalla faccia superiore, sono deviati lateralmente e non si mescolano con i raggi interferenti, riflessi dalla faccia inferiore della lamina  $P$  e dalla faccia superiore del corpo  $O$ . Un cerchio argentato  $m$  funge da riferimento. La figura 52a riporta la sezione verticale dell'intero dispositivo, e la figura 52b quella orizzontale della sua parte superiore. Lo strumento interferenziale  $T$  si trova nel recipiente  $G$ , la cui temperatura può essere variata. I raggi di un tubo di Geissler vengono riflessi dal piccolo prisma  $p$  in direzione  $pO$  e poi rinviati verticalmente verso il basso mediante i prismi  $P_1$  e  $P_2$ . Arrivano al loro ritorno al telescopio  $F$ , che serve per l'osservazione delle frange di interferenza. Queste frange formano un sistema di righe parallele, essendo lo strato d'aria tra  $P$  e  $O$  (fig. 51) delimitato da due piani non assolutamente paralleli (Volume II).



Oltre a Pulfrich, Weidemann, Reimerdes, Scheel e altri ancora hanno utilizzato l'apparato di Abbe. Di recente Abbe ha introdotto un nuovo miglioramento, sostituendo la tavoletta con un cilindro cavo, tagliato nel quarzo parallelamente all'asse ottico. L'altezza del cilindro (o più esattamente dell'anello) è  $10\text{ mm}$ , il suo diametro interno di  $35\text{ mm}$ . Esso poggia su una lamina di quarzo e un'altra lamina identica funge da coperchio. All'interno dell'anello sono posizionate le lamine da studiare. Tutto il resto può essere compreso da quanto esposto. L'uso del quarzo rende necessario determinare nel modo più preciso possibile la dilatazione termica di questa sostanza. Indicheremo nel prossimo paragrafo i lavori che riguardano questa misura. Scheel (1904) e Ayres (1905) hanno data all'apparecchiatura una disposizione tale che è possibile effettuare misure anche alla temperatura dell'aria liquida.

Tutton ha modificato il metodo Fizeau-Abbe, ponendo sulla faccia superiore del corpo studiato una lamina di alluminio, il cui spessore era uguale a circa 0,4 della lunghezza delle viti sopra della tavoletta. A parità di dilatazione della lamina in alluminio e di quella delle viti, lo spostamento delle frange interferenziali era dovuto solo alla dilatazione del corpo studiato.

Morley e Rogers hanno misurato la dilatazione termica di aste metalliche, utilizzando un metodo interferenziale che ricorda quello di Michelson (Volume II).

### 3. Risultati delle misure di dilatazione dei corpi solidi

Daremo alcuni dei risultati delle misure, che sono state effettuate su corpi solidi isotropi, utilizzando i metodi considerati nel § 2.

Hallström ha dapprima determinato il coefficiente di dilatazione in funzione della temperatura; espresse la lunghezza  $l_t$  delle bacchette di vetro e di ottone per mezzo di funzioni empiriche della forma (2), che, come abbiamo visto, danno facilmente il coefficiente di dilatazione  $\alpha$  [si vedano le formule (6) o (7)].

Matthiesen ha determinato le costanti A e B della formula (2) per una serie di metalli deducendo mediante il calcolo i coefficienti medi di dilatazione lineare  $\alpha_{100}$  compresi tra  $0^\circ$  e  $100^\circ$ . Matthiesen ha quindi posto

$$l_t = l_0 (1 + At + Bt^2) \quad (3.20)$$

Diamo di seguito alcuni dei suoi valori:

| Sostanze | $A \cdot 10^8$ | $B \cdot 10^{10}$ | $10^8 \alpha_{100}$ |
|----------|----------------|-------------------|---------------------|
| Cadmio   | 2693           | 466               | 3159                |
| Piombo   | 2736           | 74                | 2800                |
| Rame     | 1481           | 185               | 1666                |
| Palladio | 1011           | 93                | 1104                |
| Platino  | 851            | 35                | 886                 |

Le Chatelier ha determinato il coefficiente medio di dilatazione lineare  $\alpha T$  compreso tra  $0^\circ$  ed un'alta temperatura  $T$ ; indichiamo alcuni valori numerici, confrontandoli con i valori di  $\alpha_{40}$  trovati da Fizeau:

| Sostanze     | $10^7 \alpha_{40}$ | $10^7 \alpha T$ | $T$          |
|--------------|--------------------|-----------------|--------------|
| Ferro dolce  | 120                | 145             | $1000^\circ$ |
| Acciaio duro | 110                | 149             | $1000^\circ$ |
| Ghisa grigia | 106                | 175             | $1000^\circ$ |
| Rame         | 170                | 200             | $1000^\circ$ |
| Nickel       | 127                | 182             | $1000^\circ$ |
| Platino      | 90                 | 113             | $1000^\circ$ |
| Alluminio    | 231                | 315             | $600^\circ$  |
| Argento      | 192                | 205             | $950^\circ$  |

Lémeray (1900) ha fatto notare che il prodotto  $\alpha T$ , dove  $T$  è la temperatura assoluta di fusione, possiede quasi lo stesso valore per tutti i metalli (0,02 circa). Una dipendenza simile era già stata indicata in precedenza da Pictet, ed è stata indicata poi da Panayeff (1905).

Glatzel ha riscontrato che se un filo metallico, come quello disponibile in commercio, viene sottoposto a ripetuti riscaldamenti e raffreddamenti, i primi riscaldamenti danno valori troppo



piccoli e i primi raffreddamenti valori troppo grandi del coefficiente  $\alpha_t$ . Questi valori tendono gradualmente l'uno verso l'altro ed è solo dopo diversi riscaldamenti e raffreddamenti che diventano uguali tra loro. Così, per l'acciaio, il primo riscaldamento ha dato  $\alpha = 0,00132$ , il primo raffreddamento  $\alpha = 0,00129$ ; il terzo raffreddamento  $\alpha = 0,00122$ . Questo fenomeno si spiega con l'esistenza di una tensione interna, dovuta al metodo di preparazione del filo, e dalla tendenza ad una riduzione di lunghezza che ne deriva.

Holborn e Day (1900) hanno effettuato una misura molto precisa dei coefficienti di dilatazione di Pt, Pd, Ag, Ni, Fe, acciaio, costantana (lega) e di una lega di Pt e Ir.

Scheel (1902) determinò con il metodo Fizeau-Pulfrich la dilatazione lineare del quarzo nella direzione del suo asse (vedi sotto), quarzo amorfo (vedi sotto), di Pt, Pd, porcellana di Berlino e vetro Jena 59<sup>m</sup> (borosilicato). Qui sono riuniti alcuni dei risultati ottenuti:

| <i>Platino</i>                      |         |   |
|-------------------------------------|---------|---|
| Scheel                              | $l_t =$ | $l_0 (1 + 8,806 \cdot 10^{-6}t + 0,00195 \cdot 10^{-6}t^2)$   |
| Holborn e Day                       | $l_t =$ | $l_0 (1 + 8,868 \cdot 10^{-6}t + 0,001324 \cdot 10^{-6}t^2)$  |
| Benoit                              | $l_t =$ | $l_0 (1 + 8,901 \cdot 10^{-6}t + 0,00121 \cdot 10^{-6}t^2)$   |
| <i>Palladio</i>                     |         |   |
| Scheel                              | $l_t =$ | $l_0 (1 + 11,612 \cdot 10^{-6}t + 0,00323 \cdot 10^{-6}t^2)$  |
| Holborn e Day                       | $l_t =$ | $l_0 (1 + 11,670 \cdot 10^{-6}t + 0,002187 \cdot 10^{-6}t^2)$ |
| <i>Porcellana</i>                   |         |   |
| Scheel                              | $l_t =$ | $l_0 (1 + 2,721 \cdot 10^{-6}t + 0,00306 \cdot 10^{-6}t^2)$   |
| <i>Vetro di Jena 59<sup>m</sup></i> |         |   |
| Scheel                              | $l_t =$ | $l_0 (1 + 5,608 \cdot 10^{-6}t + 0,00290 \cdot 10^{-6}t^2)$   |

La dilatazione di Al e Ag a basse temperature è stata studiata da Ayres e Simpson (1905).

Dahlander ha studiato l'influenza dell'estensione dei fili metallici sul loro coefficiente di dilatazione termica lineare; ha scoperto che questo coefficiente è maggiore quando il filo è stato sottoposto ad un allungamento. Ma Dahlander ha mostrato che questo cambiamento può essere visto come la diretta conseguenza della diminuzione del modulo di Young, ovvero dell'aumento della dilatabilità all'aumentare della temperatura. Se si scalda un filo esteso, all'allungamento dovuto al riscaldamento si aggiunge quello che risulta dall'aumento della dilatabilità, donde un apparente aumento del coefficiente di dilatazione. Dahlander ha fornito la seguente formula, facilmente determinabile,

$$\alpha_2 - \alpha_1 = \frac{P}{s(t' - t)} \left( \frac{1}{Et'} - \frac{1}{Et} \right) \quad (3.21)$$

In questa formula,  $\alpha_1$  indica il coefficiente medio di dilatazione tra le temperature  $t$  e  $t'$  per un filo non teso,  $\alpha_2$  per un filo teso da un peso  $P$ ;  $s$  è l'area della sezione trasversale del filo;  $E_t$  e  $E_{t'}$  sono i moduli di Young alle temperature  $t$  e  $t'$ . È chiaro che si ha  $\alpha_2 > \alpha_1$  se  $E_{t'} < E_t$ .

La gomma ha una proprietà notevole. Un elastico (o tubo) espanso si accorcia quando riscaldato, cioè il suo coefficiente di dilatazione lineare  $\alpha$  è negativo, nella direzione della dilatazione. Questo fenomeno è stato scoperto da Joule. Se una corrente di vapore molto caldo viene fatta passare attraverso un tubo di gomma molto esteso, si accorcia di una quantità osservabile. Bjerken ha mostrato che, già per una tensione relativamente bassa, quando l'allungamento è uguale a 0,1 della lunghezza originaria, il coefficiente  $\alpha$  è negativo; si ha  $\alpha = -0,00012$ . Quando la lunghezza è 2,3 volte maggiore della lunghezza normale, si ha  $\alpha = -0,00051$ .

Se si potesse applicare la formula di Dahlander (21) alla gomma, per la quale  $\alpha_2 < \alpha_1$ , poiché  $\alpha_1 > 0$  e  $\alpha_2 < 0$ , si sarebbe portati a concludere che  $E_{t'} > E_t$  per la gomma, cioè che il modulo di Young aumenta con la temperatura. Ma gli esperimenti di Russner hanno stabilito che l'allungamento della gomma tesa tramite un peso aumenta considerevolmente con la

temperatura. È quindi evidente che il modulo di Young, come previsto, diminuisce all'aumentare della temperatura e che di conseguenza la formula di Dahlander non è applicabile alla gomma.

La spiegazione del fenomeno precedente è stata data dagli esperimenti di Lébédew, il quale ha riscontrato che la densità della gomma stirata diminuisce all'aumentare della temperatura, nonostante la riduzione della sua lunghezza. Ne consegue che la gomma stirata ha un coefficiente di dilatazione positivo, normalmente alla sua lunghezza, cioè alla direzione della forza che produce l'allungamento. Ciò indica che la gomma stirata è un corpo anisotropo, per cui può essere classificato tra i corpi che considereremo nel § 4, che hanno coefficienti di dilatazione diversi lungo direzioni diverse. M. Cantone e G. Contino hanno inoltre mostrato che il volume della gomma stirata ha un coefficiente termico sempre positivo. Kundt ha inoltre scoperto che la gomma stirata possiede la proprietà del dicroismo, che ne stabilisce già direttamente l'anisotropia.

Schumacher, Pourt e Moritz (da Poulkowo) trovarono nel 1849 che il ghiaccio raffreddandosi al di sotto di  $0^\circ$  si contrae e che di conseguenza  $H^2O$  si espande solo da  $+4^\circ$  a  $0^\circ$ , con un'improvvisa dilatazione durante il congelamento. Hanno ottenuto, per il coefficiente di dilatazione lineare del ghiaccio, il valore 0,0000518. Studi più recenti di Plücker e di Geissler hanno dato il valore 0,0000528. Dewar (1902), che ha determinato per un grande numero di corpi la dilatazione tra  $-188,7^\circ$  (aria liquida) e  $+17^\circ$ , ha trovato, per il coefficiente di dilatazione lineare del ghiaccio in questo intervallo di temperatura,  $\alpha = 0,000027$ , cioè circa la metà del valore corrispondente all'intervallo  $0^\circ - 20^\circ$ . Ha ottenuto inoltre, per il mercurio solido, tra  $-38,8^\circ$  e  $-188,7^\circ$ ,  $3\alpha = 0,0000887$ .

Regnault ha determinato i coefficienti di dilatazione cubica dei diversi tipi di vetro; ha trovato valori oscillanti tra 0,00002144 e 0,00002758 a seconda della composizione, del processo di fabbricazione e persino della forma del vetro. Schott in seguito ha trovato che il vetro raffreddato rapidamente e presentante tensioni interne, ha un coefficiente di dilatazione maggiore del vetro raffreddato lentamente e quindi più isotropo.

Nel 1894 fu pubblicato un importante studio di Schott e Winkelmann sul coefficiente di dilatazione cubica  $\alpha$  del vetro in funzione della sua composizione. Hanno studiato 30 tipi di vetro di Jena e hanno trovato che i valori di  $\alpha$  oscillano entro limiti molto ampi, tra  $\alpha = 0,0000110$  ( $41 B^2O^3$  e  $59 ZnO$ ) e  $\alpha = 0,0000337$  ( $57 SiO^2$ ,  $13 K^2O$ ,  $13 NaO^2$ ,  $12 Al^2O^3$ ,  $5 ZnO$ ). Hanno riconosciuto che si può calcolare  $\alpha$  approssimativamente, per ogni tipo di vetro, utilizzando una formula del tipo

$$\alpha = a_1x_1 + a_2x_2 + a_3x_3 + \dots$$

dove  $a_1, a_2, a_3, \dots$  sono le quantità in peso delle sostanze entranti in una unità di peso di vetro e  $x_1, x_2, x_3, \dots$  costanti caratteristiche di queste costanti. Così si ha, ad esempio,  $10^7x = 10,0$  per  $Na^2O$ ,  $8,5$  per  $K^2O$ ,  $5,0$  per  $Al^2O^3$ ,  $3,0$  per  $PbO$ ,  $1,8$  per  $ZnO$ ,  $0,1$  per  $MgO$ , ecc. La presenza di  $Na^2O$  e  $K^2O$  produce un aumento particolarmente grande del coefficiente di dilatazione del vetro.

Abbiamo parlato in precedenza dell'effetto termico ritardato osservato nel vetro, che è stato particolarmente studiato da Marchis.

Matthiesen si è occupato della dilatazione termica delle leghe; ha riconosciuto che la dilatazione di una lega era a tutte le temperature uguale alla somma delle dilatazioni delle sue parti costituenti prese separatamente alle stesse temperature, o, in altre parole, che il coefficiente di dilatazione cubica  $\alpha$  di una lega, il cui volume  $v$  contiene i volumi  $v_1, v_2, \dots, v_i, \dots$  delle parti costituenti, aventi come coefficienti di dilatazione  $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \dots, \alpha_i, \dots$  è la media delle quantità  $\alpha_i$  calcolate con quella che viene chiamata formula delle mescolanze

$$\alpha = \frac{\sum \alpha_i v_i}{\sum v_i} = \frac{\sum \alpha_i v_i}{v}$$

$$v\alpha = \sum \alpha_i v_i$$

La correttezza di questo fatto è stata confermata ad esempio da Stadthagen per il *magnalio* (lega di Al e Mg). Le Chatelier ha studiato la dilatazione termica delle leghe Cu-Sb e Cu-Al.

Alcune sostanze presentano particolarità nella loro dilatazione:

Svedelius ha riscontrato anomalie per Fe e acciaio in prossimità di 660° e 730°: una contrazione anomala durante il riscaldamento ed una dilatazione altrettanto anomala durante il raffreddamento. La posizione di questi due punti critici dipende dal contenuto di carbonio dell'acciaio. Anche Le Chatelier (1899) condusse ricerche simili sull'espansione anomala del ferro.

Guillaume ha studiato la dilatazione termica di diverse leghe di Ni e acciaio. La lega contenente il 35,7% Ni è quella che ha il coefficiente di dilatazione minimo (10 volte inferiore a quello di Pt); il coefficiente medio tra 0° e  $t^\circ$  è  $(0,877 + 0,00127t) 10^{-6}$ ; il peso specifico di questa lega è 8,098. Guillaume riuscì, con un lavoro meccanico, a ottenere un filo la cui dilatazione tra 0° e 26° è 61 volte minore di quella del platino. Questi risultati sono stati confermati da Charpy e Grenet (1902).

I coefficienti di dilatazione  $\alpha$  dell'ebanite e della guttaperca crescono molto rapidamente con la temperatura. Kohlrausch ha ottenuto per l'ebanite  $= 7700 \cdot 10^{-8}$  tra 17° e 25°, e  $\alpha = 8420 \cdot 10^{-8}$  tra 25° e 30°. Russner ha trovato per la guttaperca:

|               |       |       |       |       |
|---------------|-------|-------|-------|-------|
| $t$           | 10°   | 20°   | 30°   | 40°   |
| $10^8 \alpha$ | 18200 | 19830 | 21500 | 23200 |

Lo ioduro d'argento fuso e di nuovo solidificato ha, come ha mostrato Fizeau, un coefficiente di dilatazione cubica  $\alpha$  negativo a tutte le temperature comprese tra -10° e 70°, vale a dire che si contrae quando viene riscaldato e si espande quando viene raffreddato. Fizeau ha trovato che  $10^8 \alpha = -417$  e  $10^8 \partial \alpha / \partial t = -4,2$ . Quest'ultimo numero mostra che, al diminuire della temperatura,  $\alpha$  aumenta (avvicinandosi a 0), e che, per  $t = -60^\circ$ , si ha probabilmente  $\alpha = 0$ , cioè che a questa temperatura la densità dello ioduro d'argento è minima. Rodwell ha mostrato che la diminuzione di volume continua fino a 142°; a questa temperatura la densità dello ioduro d'argento raggiunge il suo massimo; aumentando ulteriormente la temperatura, si espande nuovamente e questa dilatazione si verifica al di sopra del punto di fusione (527°).

Essendo i cristalli del sistema regolare isotropi, non è necessario considerare in dettaglio come si comportano quando riscaldati; indicheremo solo le particolarità manifestate da due sostanze appartenenti a questo sistema.

Dalle ricerche di Fizeau, il coefficiente di dilatazione cubica  $\alpha$  del diamante è

$$10^9 \alpha = 1686 + 43,4t$$

Per  $t = -38,8^\circ$ , si ottiene  $\alpha = 0$ , per  $t < -38,8^\circ$  si ha  $\alpha < 0$ . Ne deriva che il diamante raggiunge la sua densità massima per  $t = -38,8^\circ$ .

Fizeau ha trovato per il protossido di rame:

$$10^9 \alpha = -284 + 69,2t$$

Per  $t > 4,1^\circ$ , si ha  $\alpha > 0$ ; per  $t = 4,1^\circ$ ,  $\alpha = 0$ , e infine per  $t > 4,1^\circ$ ,  $\alpha < 1$ . Ne risulta che il protossido di rame possiede la sua densità massima a 4,1°, cioè quasi alla stessa temperatura dell'acqua.

La dilatazione termica del quarzo amorfo (fuso) è molto piccola. Holborn e Henning (1903) hanno trovato tra 0° e 1000°

$$10^6 \alpha = 0,54$$

Scheel (1903) ha dato, per la lunghezza  $l_t$  a  $t^\circ$  tra 0° e 1000°, l'espressione

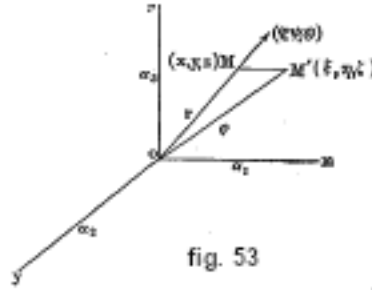
$$l_t = l_0 \left( 1 + 01,385 \cdot 10^{-6} t + 0,00115 \cdot 10^{-6} t^2 \right)$$

Per concludere con la dilatazione termica dei corpi solidi isotropi, menzioneremo ancora che una serie di misure dei coefficienti di dilatazione di diversi tipi di vetro, metalli, ecc., sono state effettuate presso la Reichsanstalt di Charlottenburg.

#### 4. Influenza della temperatura sul volume dei corpi anisotropi. Dilatazione dei cristalli

Mitscherlich è stato il primo a osservare che i cristalli anisotropi, cioè tutti i cristalli al di fuori del sistema regolare, si dilatano in modo diseguale per il calore in direzioni diverse. Ha fatto questa scoperta misurando a diverse temperature l'angolo diedro di uno dei bordi di un cristallo di calcite; ha osservato così che questo angolo variava al crescere della temperatura. Questo fatto prova che il cristallo, dilatandosi, non rimane simile a se stesso, cosa che sarebbe possibile solo se il cristallo si dilatasse allo stesso modo in tutte le direzioni. Per determinare i coefficienti di dilatazione, Mitscherlich ha determinato insieme a Dulong il coefficiente  $\gamma$  di dilatazione cubica del cristallo. Per comprendere meglio i calcoli di Mitscherlich, considereremo brevemente la questione della dilatazione dei corpi anisotropi e forniremo alcune formule.

Supponiamo che esistano, in un mezzo anisotropo, tre direzioni rettangolari, alle quali corrispondono i coefficienti di dilatazione lineare  $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$  che hanno l'importante caratteristica che le molecole disposte lungo una retta geometrica parallela a una di queste direzioni rimane su quella di retta; ammettiamo, in altre parole, che la fila di molecole considerata non cambi direzione con la temperatura, se essa è parallela a una di queste tre direzioni. Chiameremo  $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$  *coefficienti principali*.



Tracciamo per un punto  $o$  (fig. 53) tre assi coordinati lungo le tre direzioni menzionate, e sia  $M(x, y, z)$  la posizione di un punto qualsiasi a  $0^\circ$ . A  $t^\circ$  occupa una nuova posizione  $M'(\xi, \eta, \zeta)$ , le cui coordinate sono determinate dalle equazioni di condizione

$$\begin{cases} \xi = x(1 + \alpha_1 t) \\ \eta = y(1 + \alpha_2 t) \\ \zeta = z(1 + \alpha_3 t) \end{cases} \quad (3.22)$$

La retta  $OM = r$  cambia in  $OM' = \rho$ ; ne segue che quando la temperatura varia, non solo la lunghezza della fila  $OM$  di molecole cambia, ma anche la sua direzione. Poniamo

$$\rho = r(1 + \beta t) \quad (3.23)$$

chiameremo  $\beta$  il coefficiente di dilatazione lineare nella direzione  $OM$ , che forma con gli assi coordinati gli angoli  $\varphi, \psi, \theta$ . Se si prende la somma dei quadrati delle quantità (22) e se si pone  $x = r \cos \varphi, y = r \cos \psi, z = r \cos \theta$  si ottiene

$$\rho^2 = r^2 \left[ (1 + \alpha_1 t)^2 \cos^2 \varphi + (1 + \alpha_2 t)^2 \cos^2 \psi + (1 + \alpha_3 t)^2 \cos^2 \theta \right]$$

Siccome le grandezze sono piccole, si possono trascurare i quadrati e viene

$$\rho^2 = r^2 + 2r^2 t (\alpha_1 \cos^2 \varphi + \alpha_2 \cos^2 \psi + \alpha_3 \cos^2 \theta)$$

L'uguaglianza (23) elevata al quadrato dà allo stesso modo

$$\rho^2 = r^2 + 2r^2 \beta t$$

Il confronto tra le due ultime formule porta alla relazione

$$\beta = \alpha_1 \cos^2 \varphi + \alpha_2 \cos^2 \psi + \alpha_3 \cos^2 \theta \quad (3.24)$$

Consideriamo tre direzioni rettangolari con i coefficienti di dilatazione lineare  $\beta_1, \beta_2, \beta_3$  formanti con gli assi di coordinate gli angoli  $\varphi_1, \psi_1, \theta_1; \varphi_2, \psi_2, \theta; \varphi_3, \psi_3, \theta_3$  e scriviamo per le tre  $\beta$  espressioni della forma (24). Sommandole si ha

$$\beta_1 + \beta_2 + \beta_3 = \alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 \quad (3.25)$$

*La somma dei coefficienti di dilatazione lineare lungo tre direzioni perpendicolari qualsiasi ha un valore costante, uguale alla somma dei tre coefficienti principali.*

Tracciamo per O una retta formante con gli assi coordinati angoli uguali  $\omega$ , di modo che  $\varphi = \psi = \theta = \omega$ . Poiché  $\cos^2 \varphi + \cos^2 \psi + \cos^2 \theta = 1$ , abbiamo  $3 \cos^2 \omega = 1$  o  $\cos \omega = 1/\sqrt{3}$ , da cui  $\omega = 54,4^\circ$ . Deduciamo dalla (24) il coefficiente di dilatazione lineare  $\beta'$  corrispondente a questa direzione, ponendo  $\cos^2 \varphi = \cos^2 \psi = \cos^2 \theta = 1/3$ ; si ottiene

$$\beta' = \frac{1}{3} (\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3) \quad (3.26)$$

*Il coefficiente di dilatazione lungo la direzione  $\omega$  è uguale al valore medio dei tre coefficienti di dilatazione lungo tre direzioni perpendicolari qualsiasi.*

Ritagliamo nel corpo un parallelepipedo rettangolare, i cui lati a  $0^\circ$  sono uguali a  $l_1, l_2, l_3$ ; il suo volume  $V_0$  a  $0^\circ$  è  $V_0 = l_1 l_2 l_3$ . Sia  $V$  il volume a  $t^\circ$  e poniamo

$$V = V_0 (1 + \gamma t) \quad (3.27)$$

indicando  $\gamma$  il coefficiente di dilatazione cubica. A  $t^\circ$  le dimensioni  $l_1, l_2, l_3$  divengono  $l_1 (1 + \beta_1 t), l_2 (1 + \beta_2 t)$ , il cui prodotto è uguale a  $V$ . Sostituendo  $V$  e  $V_0$  con i valori della (27), si ottiene

$$(1 + \gamma t) = l_1 (1 + \beta_1 t) (1 + \beta_2 t) (1 + \beta_3 t)$$

Sviluppiamo il secondo membro, trascurando i prodotti delle piccole quantità  $\beta_i t$  e dividiamo per  $t$ ; abbiamo  $\gamma = \beta_1 + \beta_2 + \beta_3$ , che dà, tenendo conto delle (25) e (26)

$$\gamma = \beta_1 + \beta_2 + \beta_3 = \alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 = 3\beta' \quad (3.28)$$

*Il coefficiente di dilatazione cubica è una determinata grandezza, per un dato corpo anisotropo, uguale alla somma dei coefficienti di dilatazione lineare lungo tre direzioni rettangolari, ovvero a tre volte il coefficiente medio  $\beta'$  lungo la direzione  $\omega$  sopra menzionata.*

In un mezzo anisotropo uniassiale, il coefficiente di dilatazione ha lo stesso valore in tutte le direzioni perpendicolari all'asse. Se si prende questo asse per  $Ox$ , si possono scegliere arbitrariamente le direzioni  $Oy$  e  $Oz$ . Ci sono quindi solo due coefficienti di dilatazione principali,  $\alpha_1$ , nella direzione dell'asse del mezzo e  $\alpha_2$ , perpendicolare a questo asse. Le formule si semplificano, poiché  $\alpha_2 = \alpha_3$ ; invece della (24), ora si ha

$$\beta = \alpha_1 \cos^2 \varphi + \alpha_2 \sin^2 \varphi \quad (3.29)$$

potendo l'asse  $Oy$  essere posto nel piano che passa per  $Ox$  e la direzione OM, e invece della (28), otteniamo

$$\gamma = \beta_1 + \beta_2 + \beta_3 = \alpha_1 + 2\alpha_2 = 3\beta' \quad (3.30)$$

Torniamo agli esperimenti di Mitscherlich, il quale trovò che l'angolo diedro, nel cristallo di calcite, varia riscaldandosi da  $0^\circ$  a  $100^\circ$ , e poi determinò il coefficiente di espansione cubica

$\gamma$ . Risultava dalla variazione dell'angolo diedro che il cristallo si dilatava più fortemente nella direzione dell'asse del cristallo che perpendicolarmente ad esso; in effetti si aveva

$$\frac{1 + 100\alpha_1}{1 + 100\alpha_2} = 1,00342$$

o più semplicemente, essendo  $\alpha_1$  e  $\alpha_2$  piccoli,  $1 + 100(\alpha_1 - \alpha_2) = 1,00342$ , cioè

$$\alpha_1 - \alpha_2 = 0,0000342$$

La misura di  $\gamma$  dava la seconda equazione

$$\gamma = \alpha_1 + 2\alpha_2 = 0,0000196$$

Da queste due equazioni si deduce

$$\alpha_1 = 0,0000293 \quad \alpha_2 = -0,00000487$$

Secondo questi valori, la calcite si dilata quindi per il calore nella direzione dell'asse del cristallo, ma si contrae in qualsiasi direzione perpendicolare a tale asse.

Dopo Mitscherlich, Pfaff, in particolare, si è occupato della dilatazione termica dei cristalli. Lo strumento da lui utilizzato è rappresentato in figura 54. Sul cristallo da studiare, una molla J preme l'estremità del braccio più corto di una leva mobile attorno all'asse F; all'estremità del braccio più lungo H è fissato uno specchio G. L'asse F della leva poggia sulla parte sporgente E, del cursore D, scorrevole lungo la colonna B; questo porta suddivisioni, che consentono di determinare l'altezza dell'asse F sopra la base A del dispositivo. L'angolo di rotazione dello specchio G attorno all'asse F si ottiene a usando il metodo di deviazione di uno specchio; questa rotazione dà la differenza tra le dilatazioni del cristallo L e della colonna B, che si producono riscaldando l'intero dispositivo. La dilatazione della colonna B è determinata una volta per tutte; si può quindi dedurre dalle osservazioni il coefficiente di dilatazione lineare cercato del cristallo L.

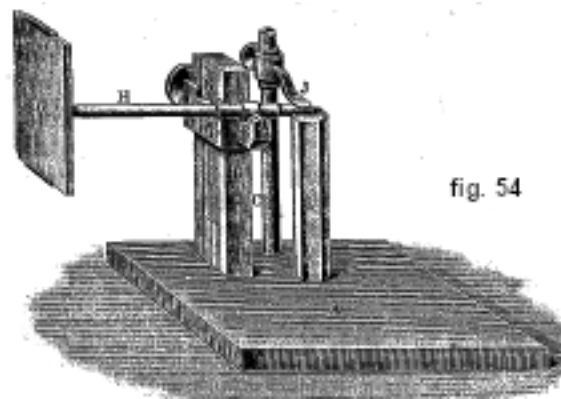


fig. 54

Pfaff ha confermato i risultati di Mitscherlich; ha trovato che alcuni cristalli si espandono più di qualsiasi metallo e che per altri il coefficiente di dilatazione è negativo in determinate direzioni. Si noterà che, per tali cristalli, la *dilatazione termica è uguale a zero*, in tutte le direzioni parallele alle generatrici di un cono di equazione [vedi (24)]

$$\alpha_1 \cos^2 \varphi + \alpha_2 \cos^2 \psi + \alpha_3 \cos^2 \theta = 0$$

Per cristalli uniassiali, in cui una delle quantità  $\alpha_1$  o  $\alpha_2$  è negativa, la dilatazione termica è nulla in tutte le direzioni formanti con l'asse un certo angolo  $\varphi$ , tale che

$$\alpha_1 \cos^2 \varphi + \alpha_2 \sin^2 \varphi = 0$$

[si veda (29)], da cui si ricava

$$\tan \varphi = \sqrt{-\frac{\alpha_1}{\alpha_2}}$$

La contrazione è, in tutti i casi, molto piccola; anche Pfaff pensava che la grandezza  $\gamma$  è sempre positiva, cioè che il volume di un cristallo aumenta sempre con la temperatura. Pfaff ha inoltre scoperto che esiste, nei cristalli del sistema esagonale, una rapporto costante tra le loro proprietà ottiche e termiche: i cristalli negativi (Volume II) si dilatano di più lungo l'asse che perpendicolarmente ad esso, mentre il contrario avviene per i cristalli positivi. Nei cristalli del sistema quadratico non si osserva una relazione di questo tipo.

Lo studio più preciso della dilatazione termica dei cristalli è stato effettuato da Fizeau, seguendo il suo metodo esposto in precedenza. Di seguito riportiamo alcuni dei suoi risultati.

Nei cristalli del sistema regolare (corpi isotropi) la dilatazione è la stessa in tutte le direzioni; abbiamo già ricordato le particolarità del diamante e del protossido di rame.

Nei cristalli uniassiali (sistemi esagonali e quadratici), abbiamo  $\alpha_2 = \alpha_3$ . Fizeau ha misurato  $\alpha_1 \cdot \alpha_2$  e  $\beta'$ ; l'ultima di queste grandezze potrebbe essere calcolata usando la formula (30), che dà  $\beta' = 1/3(\alpha_1 + 2\alpha_2)$ . Ecco alcuni esempi dei valori trovati:

| Cristallo | $10^8 \alpha_1$ | $10^8 \alpha_2$ | $10^8 \beta'$ (osservato) | $10^8 \beta'$ (calcolato) |
|-----------|-----------------|-----------------|---------------------------|---------------------------|
| Zircone   | 4430            | 2330            | 3040                      | 3030                      |
| Smeraldo  | -106            | 137             | 57                        | 56                        |
| Calcite   | 2621            | -540            | 507                       | 514                       |
| Quarzo    | 781             | 1419            | 1206                      | 1206                      |

Benoit ha studiato la dilatazione della calcite calcareo e del quarzo con il metodo di Fizeau e ha determinato come variano i coefficienti  $\alpha_1$  e  $\alpha_2$  in funzione della temperatura, ponendoli nella forma  $\alpha_1 = a_1 + b_1 t$ ,  $\alpha_2 = a_2 + b_2 t$ .

Abbiamo detto in precedenza, nella descrizione del dispositivo di Pufrich che l'esatta conoscenza della dilatazione termica del quarzo era attualmente di grande importanza. Si trattava della dilatazione del quarzo parallelamente all'asse ottico. Questa dilatazione è stata misurata da Fizeau (1866), Benoit (1888), Remerders (1896), Scheel (1902) e Randall (1905). Siano  $l_t$  la lunghezza a  $t^\circ$  e  $l_0$  la lunghezza a  $0^\circ$  di una bacchetta di quarzo, parallela all'asse ottico, e  $l_t = l_0(1 + \alpha t)$ . Nella tabella seguente sono raccolte le espressioni trovate per  $\alpha$  dagli scienziati precedenti; sono state indicate le temperature tra le quali sono state effettuate le osservazioni e le formule sono valide:

|                                    |   |
|------------------------------------|---|
| Fizeau ( $2^\circ - 60^\circ$ )    | $\alpha = (7,10 + 0,00885t) \cdot 10^{-6}$  |
| Benoit ( $6^\circ - 80^\circ$ )    | $\alpha = (7,161 + 0,00801t) \cdot 10^{-6}$ |
| Remerder ( $5^\circ - 220^\circ$ ) | $\alpha = (6,925 + 0,00819t) \cdot 10^{-6}$ |
| Scheel ( $16^\circ - 100^\circ$ )  | $\alpha = (7,144 + 0,00815t) \cdot 10^{-6}$ |
| Randall ( $16^\circ - 250^\circ$ ) | $\alpha = (7,170 + 0,00810t) \cdot 10^{-6}$ |

Se poniamo  $\alpha = a_0 + \beta t$ , il coefficiente di dilatazione  $\alpha_t$  a  $t^\circ$  è  $\alpha_t = \alpha_0 + 2\beta t$ ; segnaliamo che alcuni di questi fisici hanno dato altri  $\alpha_t$ . Tra  $16^\circ$  e  $250^\circ$ , si ha quindi secondo Randall  $\alpha_t = (7,170 + 0,01620t) \cdot 10^{-6}$ ; tra  $250^\circ$  e  $470^\circ$ , Randall fornisce l'espressione

$$\alpha_t = [11,25 + 0,0165(t - 250) + 0,0000566(t - 250)^2 + 0,000000134(t - 250)^3] \cdot 10^{-6}$$

tra  $470^\circ$  e  $505^\circ$ ,  $\alpha_t$  cresce molto rapidamente e l'ultima formula non è più valida. Abbiamo già parlato della dilatazione del quarzo amorfo (fuso).

Abbiamo pure parlato delle particolari proprietà dello ioduro d'argento. Fizeau ha trovato a  $40^\circ$ , per i cristalli di ioduro d'argento che appartengono al sistema esagonale.

$$\alpha_1 = -0,000000397 \quad \alpha_2 = +0,00000065$$

Questi valori danno per il coefficiente di dilatazione cubica  $\gamma$

$$\gamma = \alpha_1 + 2\alpha_2 = -0,00000267$$

Ne segue che lo ioduro d'argento cristallino si contrae anche per il calore.

Non entreremo qui nella complessa questione della posizione dei tre assi dilatazione principali  $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$  nei cristalli biassiali.

Féodorow si è occupato della teoria della dilatazione termica dei cristalli. Indica alla pagina 338 del suo *Cours de Cristallographie* (San Pietroburgo, 1901) un nuovo metodo ottico che può essere utilizzato per misurare la dilatazione termica. Consiste nel ricoprire la superficie lucida del cristallo con un sottile strato di metallo prezioso, su cui è inciso un *reticolo di diffrazione* (Volume II). Riscaldando il cristallo, si verifica uno spostamento degli spettri di diffrazione, con l'aiuto del quale è possibile determinare la dilatazione termica.

La dilatazione della gomma stirata può essere considerata un caso speciale della dilatazione termica dei corpi anisotropi. A ciò possiamo anche attribuire la dilatazione di alcuni corpi non omogenei, in modo anisotropo, come ad esempio il legno. Villari ha riscontrato che per diversi tipi di legno la dilatazione trasversale è da 5 a 25 volte maggiore di quella longitudinale.

## 5. Metodi di misura della dilatazione termica dei liquidi. Dilatazione del mercurio

Nei liquidi va considerata solo la dilatazione cubica; quindi dobbiamo sempre intendere per coefficiente di dilatazione  $\alpha$  dei liquidi, il coefficiente di dilatazione cubica. I metodi per determinare la quantità  $\alpha$  sono divisi in due gruppi.

I. Nei metodi del primo gruppo, si osserva direttamente la differenza tra la dilatazione del liquido e quella del recipiente che lo contiene. Il coefficiente di dilatazione di questo recipiente deve essere noto.

A questo gruppo appartengono i metodi seguenti:

1. Il metodo termometrico ordinario; il liquido riempie il serbatoio e parte del tubo, che è esattamente calibrato; si osserva la variazione del livello della colonna di liquido nel tubo, al variare della temperatura.

2. Il metodo del termometro a peso.

3. Il metodo del picnometro (flacone), che sostanzialmente non differisce dal precedente, entrambi i metodi si basano sulla determinazione della variazione di densità del liquido, al variare della temperatura.

II. Al secondo gruppo appartengono i metodi per la determinazione della quantità  $\alpha$ , che possono essere chiamati metodi idrostatici. Tali sono:

4. Il metodo dei vasi comunicanti, in cui, come si sa, le altezze dei liquidi sono inversamente proporzionali alle densità di questi liquidi.

5. Il metodo basato sulla misura della perdita di peso di un determinato corpo  $M$  in un liquido a diverse temperature. Deve essere noto il coefficiente di dilatazione del corpo  $M$ .

Dei cinque metodi citati, il metodo dei vasi comunicanti è l'unico che consente di determinare direttamente la dilatazione termica dei liquidi, senza richiedere la preventiva determinazione dello stesso coefficiente per un'altra sostanza. La grande importanza di questo metodo risiede in ciò che segue: ad eccezione del quinto metodo, che è usato molto raramente, gli altri tre, che in realtà sono più usati, richiedono che si determini prima il coefficiente di dilatazione  $\beta$  del



recipiente, solitamente di vetro. Questa misura, però, non può essere fatta solo osservando la dilatazione di un liquido contenuto in questo recipiente, e di cui conosciamo già il coefficiente di dilatazione  $\alpha$ . Per uscire da questo circolo vizioso, si deve almeno per un liquido qualunque, determinare  $\alpha$  con un altro metodo; si sarà allora in grado, con l'aiuto di questo liquido, di determinare la grandezza  $\beta$  per il recipiente e infine  $\alpha$  anche per qualsiasi altro liquido.

*Il metodo dei vasi comunicanti*, noto anche come metodo di Dulong e Petit, è stato utilizzato da questi scienziati, così come da altri dopo di loro, esclusivamente per il mercurio e per l'acqua. La teoria di questo metodo è la seguente.

Si può evidentemente applicare ai liquidi la formula (18), che lega le densità  $d_0$  e  $d_t$  a  $0^\circ$  e  $t^\circ$ .

$$d_t = \frac{d_0}{1 + \alpha_t t} \quad (3.31)$$

dove  $\alpha_t$  è il coefficiente di dilatazione cubica del liquido tra  $0^\circ$  e  $t^\circ$ .

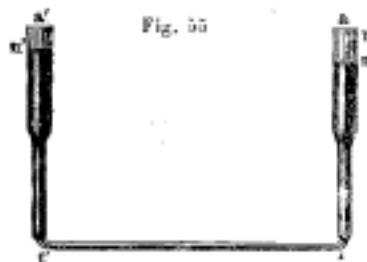
Supponiamo che uno stesso liquido sia in due vasi comunicanti  $\alpha t$  e  $\alpha' t' l$  (fig. 55), essendo la temperatura del liquido nel vaso  $\alpha t$  uguale a  $0^\circ$ , nell'altro a  $t^\circ$ . Le altezze  $h_0$  e  $h_t$  delle colonne liquide sono inversamente proporzionali alle densità  $d_0$  e  $d_t$  del liquido, cioè che si ha

$$\frac{h_t}{h_0} = \frac{d_0}{d - t}$$

Questa uguaglianza e la formula (31) danno

$$\frac{h_t}{1 + \alpha_t t} = h_0$$

La formula (32) esprime che una colonna di liquido di altezza  $h_t$  alla temperatura  $t$  è in equilibrio con una colonna alla temperatura  $0^\circ$ , se l'altezza  $h_0$  di quest'ultima è uguale a  $h_t : 1 + \alpha_t t$ . Si può chiamare l'altezza  $h_0$ , *altezza ridotta a  $0^\circ$  della colonna liquida  $h_t$* . Si può anche dire che le colonne liquide  $h_0$  a  $0^\circ$  e  $h_t$  a  $t^\circ$  sono idrostaticamente equivalenti e possono essere sostituite l'una con l'altra, senza modificare la pressione che esercitano.



È importante notare che questa non è la consueta riduzione a  $0^\circ$ :  $h_0$  e  $h_t$  sono grandezze lineari, mentre  $\alpha_t$  è il coefficiente medio di dilatazione cubica tra  $0^\circ$  e  $t^\circ$ .

Se le colonne nei vasi comunicanti hanno le temperature  $t$  e  $T$  e le altezze  $h_t$  e  $h_T$ , si ha

$$\frac{h_T}{1 + \alpha_T T} = \frac{h_t}{1 + \alpha_t t} \quad (3.32)$$

Queste altezze, che determinano la pressione idrostatica, devono essere uguali.

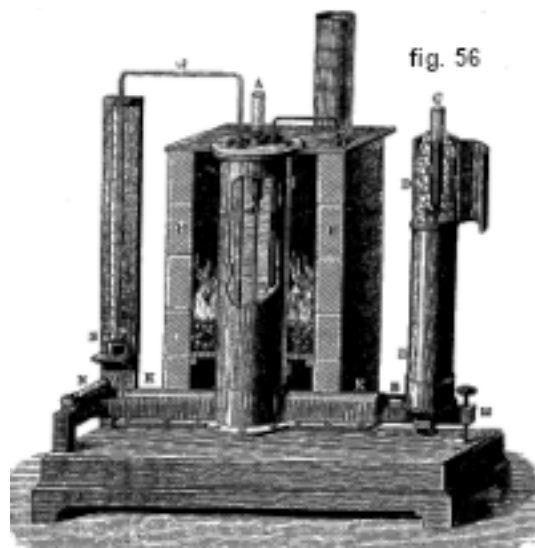
Il dispositivo utilizzato da Dulong e Petit è rappresentato dalla figura 56; A e C sono i vasi comunicanti, che contengono il mercurio; C è circondato da ghiaccio fondente, A si trova in un grande cilindro J riempito d'olio; la temperatura dell'olio può essere regolata, forzando o rallentando la combustione nel forno FF. La temperatura  $t$  nel recipiente J viene determinata utilizzando un termometro ad aria, dotato di manometro GS. Il dispositivo include anche un

termometro a peso a mercurio E, ma che ovviamente non può essere utilizzato per misurare la temperatura, poiché la conoscenza del coefficiente di dilatazione  $\alpha_t$  è necessaria per il suo utilizzo e lo scopo dell'esperimento è proprio la valutazione di questa grandezza. Il termometro E serve solo da controllo.

Si può applicare immediatamente alle esperienze di Dulong e Petit la formula (33), che dà

$$\alpha_t = \frac{h_t - h_0}{th_0} \quad (3.33)$$

La differenza  $h_t - h_0$  delle altezze in C e A, così come l'altezza  $h_0$  saranno misurate con un catetometro specialmente costruito a questo scopo da Dulong e Petit.



Nella tabella seguente diamo i risultati che essi hanno ottenuto:

| Temperatura $t$<br>con<br>termometro ad<br>aria | Coefficiente<br>medio di<br>dilatazione $\alpha_t$ per<br>il mercurio | Temperatura<br>con<br>termometro a<br>peso | Temperatura con<br>un termometro a<br>mercurio<br>convenzionale |
|---|---|--|---|
| 0°  | —   | 0°   | 0°  |
| 100°  | 0,0001803   | 100°                                       | 100°  |
| 200°  | 0,0001843   | 202,99°                                    | 204,61°   |
| 300°  | 0,0001887   | 307,48°                                    | 314,15°   |

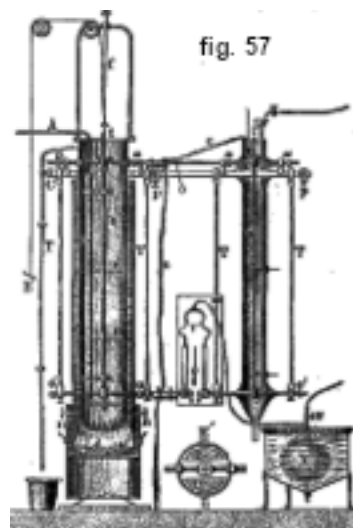
La seconda colonna mostra che  $\alpha_t$  cresce con la temperatura. I valori della terza colonna sono calcolati supponendo che la dilatazione apparente del mercurio nel vetro rimane la stessa al di sopra di 100° di quella osservata tra 0° e 100°, essendo le temperature misurate per mezzo del termometro ad aria. Infine, nella quarta colonna, sono riportate le temperature ciò indicherebbe un termometro a mercurio, in cui si osservasse la dilatazione *assoluta* del mercurio, sempre assumendo  $\alpha_t = \alpha_{100}$ .

Non ci soffermeremo sugli esperimenti di Militzer, che hanno dato tra 1,5° e 22° il valore troppo piccolo  $\alpha = 0,000174$ , e passiamo agli esperimenti classici di Regnault, che furono condotti seguendo due metodi.

Lo strumento che Regnault ha utilizzato per i suoi esperimenti secondo il primo metodo, è rappresentato in figura 57. Due tubi  $ta$  e  $ta'$ , contenenti mercurio e aperti verso l'alto, sono uniti tra loro da un tubo orizzontale, che presenta in  $o$  un'apertura sulla faccia superiore. Dalle

estremità inferiori dei tubi verticali partono due tubi orizzontali che vanno l'uno verso l'altro; alle loro estremità sono fissati dei tubi verticali in vetro, uniti tra loro da un tubo con il serbatoio V; in questo è fatta affluire dell'aria compressa, tramite una pompa fino a una pressione di circa due atmosfere. Questa pressione è regolata in modo da corrispondere al peso delle colonne di mercurio nei tubi  $ta$  e  $ta'$  e nello stesso tempo affinché piccole colonne di mercurio restino nei due tubi verticali posti sotto  $v$ . Il tubo di destra  $ta$  è circondato da un largo recipiente, percorso senza sosta da una corrente d'acqua proveniente da un tubo raffigurato in alto a destra; l'acqua si deposita, per un tubo particolare dotato di un imbuto, sul fondo del recipiente e defluisce dall'alto per il sifone  $cc$ .

Il tubo di sinistra  $ta'$  si trova in un recipiente ancora più largo, pieno d'olio, che si scalda dal basso con un fornello. Un agitatore, formato da un sistema di alette orizzontali e mosso con uno spago passante su carrucole, serve a mescolare costantemente l'olio. La temperatura è determinata per mezzo del termometro a gas, che si vede a sinistra lungo il recipiente; questo è in comunicazione con il tubo A con un manometro che non è rappresentato in figura. La coppa orizzontale del grande recipiente di sinistra è stata rappresentata separatamente in E'u, dove si vedono anche le alette dell'agitatore.



L'intero dispositivo è sostenuto da una sbarra di ferro CPP, mobile attorno a un asse C incassato in un muro in pietra; questa sbarra attraversa liberamente due anelli P, P pure fissati al muro e si appoggiano sulle viti, di cui si vedono le teste in P, P. Queste viti permettono di riportare la sbarra CPP in una posizione orizzontale. I tubi passano per anelli, posti alle estremità delle quattro aste TT..., e possono pure essere portati per mezzo di viti in una posizione orizzontale.

I livelli delle colonne di mercurio in  $t$  e  $t'$  si trovano alla stessa altezza, i tubi, come già detto, comunicano tra loro dall'alto. La pressione in V e la quantità di mercurio sono regolati in modo che una goccia di mercurio sia visibile nell'apertura  $o$  nel centro del tubo orizzontale superiore.

Indichiamo le temperature del mercurio nel tubo di destra con  $t$ , in quello di sinistra con  $T$ , e nei due tubi di vetro sotto  $v$  con  $\tau$ . Indichiamo invece nel modo seguente le altezze delle colonne di mercurio, misurate dall'asse del tubo orizzontale inferiore: H per la colonna di sinistra, H' per quella di destra; queste grandezze sono quasi uguali; denotiamo inoltre, nei tubi di vetro sotto  $v$ , la colonna a sinistra con  $h$ , a destra con  $h'$ .

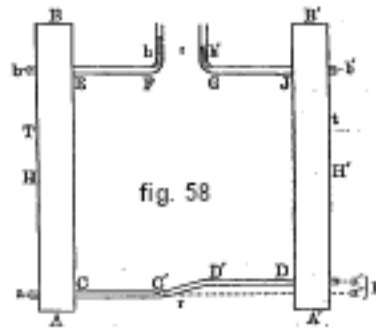
La pressione dell'aria nel recipiente V equilibra da un lato la differenza delle pressioni delle colonne H e  $h$ , e dall'altro la differenza delle pressioni delle colonne H' e  $h'$ . Se riportiamo le altezze di tutte queste colonne a  $0^\circ$ , usando la formula (32), le differenze delle altezze ridotte

delle colonne a sinistra e a destra devono essere uguali. Otteniamo quindi l'equazione

$$\frac{H}{1 + \alpha_T T} - \frac{h}{1 + \alpha_\tau \tau} = \frac{H'}{1 + \alpha_t t} - \frac{h'}{1 + \alpha_\tau \tau} \quad (3.34)$$

Qui  $\alpha_T$ ,  $\alpha_t$  e  $\alpha_\tau$  sono i coefficienti medi di dilatazione cubica del mercurio tra  $0^\circ$  e  $T^\circ$ ,  $0^\circ$  e  $t^\circ$ ,  $0^\circ$  e  $\tau^\circ$ . Regnault ha calcolato  $\alpha_T$  con il metodo delle approssimazioni successive; ha dapprima sostituito  $\alpha_t$  e  $\alpha_\tau$  con i valori di Dulong e Petit, ottenendo così una serie di valori per  $\alpha_T$  a diverse temperature  $T$ . Da questi numeri dedusse valori più esatti dei coefficienti  $\alpha_t$  e  $\alpha_\tau$  e, portandoli in una serie di equazioni della forma (35), giunse allora ai valori definitivi di  $\alpha_T$  per diversi  $T$ .

Il secondo metodo di Regnault è più vicino a quello di Dulong e Petit; la figura schematica 58 lo chiarisce facilmente. Le colonne di mercurio che sono in AB e A'B' alle temperature  $T$  e  $t$ , sono unite dal tubo CC'D'D; la parte centrale CD' di quest'ultimo è flessibile, in modo che la dilatazione del tubo in ferro riscaldato AB non sia ostacolato dal fondo. I tubi orizzontali laterali EF e JG terminano in tubi verticali di vetro, nei quali si trovano le estremità superiori delle colonne di mercurio.



Indicheremo le altezze delle colonne nel modo seguente:  $ab = H$ ,  $a'b' = H'$ . Sopra F e G si trovano le colonne  $h$  e  $h'$ ;  $h''$  sarà la distanza verticale tra i punti  $a$  e  $a'$ , cioè  $a''a'$ ; è l'altezza della colonna di mercurio che si trova in C'D'. Le temperature delle tre colonne di mercurio  $h, h', h''$  (in C'D') si possono considerare come uguali; indicheremo la loro temperatura comune con  $\tau$ . Le pressioni idrostatiche a sinistra e a destra sul mercurio che è in CC' sono uguali; di conseguenza, anche le somme delle altezze delle colonne di mercurio da un lato e dall'altro, ridotte a  $0^\circ$ , devono essere uguali. Si ha quindi l'uguaglianza

$$\frac{H}{1 + \alpha_T T} + \frac{h}{1 + \alpha_\tau \tau} = \frac{H'}{1 + \alpha_t t} + \frac{h'}{1 + \alpha_\tau \tau} + \frac{h''}{1 + \alpha_\tau \tau} \quad (3.35)$$

Regnault ha determinato con l'aiuto di questa uguaglianza i valori  $\alpha_T$  con lo stesso metodo delle approssimazioni successive di quello che abbiamo indicato a proposito della formula (35). Ha dato, come risultato di tutte le sue osservazioni, la seguente formula empirica, per il coefficiente medio di dilatazione del mercurio tra  $0^\circ$  e  $T^\circ$ :

$$\alpha_T = 0,00017905 + 0,0000000252T \quad (3.36)$$

Se ne deduce, per il coefficiente medio tra  $0^\circ$  e  $100^\circ$

$$\alpha_{100} = 0,00018157$$

mentre Dulong e Petit avevano trovato il valore 0,00018018.

Se si ha  $\alpha_T = a + bT$ , il coefficiente di dilatazione  $\alpha$  alla temperatura  $T$  è  $\alpha = a + 2bT$ .

Diamo di seguito alcuni valori ricavati dalla tabella predisposta da Regnault:

| Temperatura<br>con<br>termometro ad<br>aria<br>$T$ | Coefficiente<br>medio di<br>dilatazione tra $0^\circ$<br>e $T^\circ$<br>$\alpha_T$ | Coefficiente di<br>dilatazione alla<br>temperatura<br>tra $0^\circ$ e $T^\circ$<br>$\alpha$ | Temperatura con<br>in termometro a<br>mercurio |
|--|--|---|--|
| $0^\circ$  | —  | 0,00017905  | $0,000^\circ$                                  |
| $20^\circ$   | 0,00017951   | 0,00018001  | $19,776^\circ$                                 |
| $50^\circ$   | 0,00018027   | 0,00018152  | $49,650^\circ$                                 |
| $80^\circ$   | 0,00018102   | 0,00018304  | $79,777^\circ$                                 |
| $100^\circ$  | 0,00018153   | 0,00018405  | $100,000^\circ$                                |
| $140^\circ$  | 0,00018254   | 0,00018606  | $140,776^\circ$                                |
| $200^\circ$  | 0,00018405   | 0,00018909  | $202,782^\circ$                                |
| $240^\circ$  | 0,00018506   | 0,00019111  | $244,670^\circ$                                |
| $280^\circ$  | 0,00018607   | 0,00019313  | $287,005^\circ$                                |
| $300^\circ$  | 0,00018658   | 0,00019413  | $308,340^\circ$                                |

Nell'ultima colonna sono riportate le temperature che indicherebbe un termometro basato unicamente sull'osservazione della dilatazione del mercurio, assumendo  $\alpha = \alpha_T = \text{cost} = \alpha_{100}$ , cioè supponendo che la dilatazione del mercurio è a tutte le temperature la stessa di quella osservata, durante il riscaldamento da  $0^\circ$  a  $100^\circ$ .

I lavori di Regnault sono stati sottoposti a un esame critico da parte di Recknagel, Bosscha, Wüllner, Mendeléïeff, Levy e Broch.

Recknagel giunge alla conclusione che  $\alpha_T$  deve essere messa nella forma di una espressione a tre termini

$$\alpha_T = a + bT + cT^2 \quad (3.37)$$

e pone, invece della (37)

$$\alpha_T = 0,00018108 + 0,0000000094T + 0,0000000005T^2$$

Bosscha stima che sarebbe preferibile considerare, per il mercurio, il coefficiente di dilatazione

$$\alpha' = \frac{1}{v} \frac{\partial v}{\partial t} \quad (3.38)$$

cioè sostituire  $v_0$  con  $v$  al denominatore del primo fattore; in altre parole, la dilatazione  $dv$  ad ogni piccolissimo riscaldamento ( $dt$ ) non va confrontata con il volume  $v_0$  che avrebbe il mercurio a  $0^\circ$ , ma con il volume che ha alla temperatura data  $t$ ; questo è quanto abbiamo già menzionato, si veda la formula (13), dove la quantità (39) era indicata con  $\gamma'$ .

Bosscha pensa che  $\alpha' = \text{cost}$  per il mercurio e che di conseguenza il suo volume  $v$  è una funzione esponenziale della temperatura  $T$  della forma

$$v = v_0 e^{\alpha' T}$$

si veda l'analogia (14). Secondo Bosscha le osservazioni di Regnault danno

$$\alpha' = 0,00018077$$

Wüllner arriva alla stessa conclusione di Regnault, cioè che bisogna prendere per  $\alpha_T$  una formula come la (38), con

$$\begin{aligned} a &= 0,000181163 \\ b &= 0,000000011504 \\ c &= 0,00000000021187 \end{aligned}$$

Questi valori portano per  $\alpha_T$  e  $\alpha$  a numeri, che differiscono leggermente dai numeri precedenti forniti dallo stesso Regnault; tuttavia le differenze non sono grandi. Così Wüllner trova, ad esempio,

$$\alpha_{100} = 0,00018253$$

Mendeléeïeff ha proposto la formula a due termini

$$\alpha_T = 0,0001801 + 0,00000002T$$

che differisce molto poco da quella (37) di Regnault. Levy ha inoltre dedotto dagli esperimenti di Regnault una formula a tre termini come la (38). Infine Broch ha introdotto nel 1883 tutta una serie di correzioni nei calcoli di Regnault; Broch ha anche proposto un'espressione a tre termini della forma (38), prendendo

$$\begin{aligned} a &= 0,000181792 \\ b &= 0,000000000175 \\ c &= 0,0000000000.35116 \end{aligned}$$

più tardi, Broch ha apportato una nuova correzione, d'altra parte molto piccola, e ha trovato, dopo questa correzione, per il coefficiente medio

$$\alpha_{100} = 0,00018216$$

Tra le misure della dilatazione del mercurio, effettuate dopo Regnault ed indipendentemente da lui, ricordiamo innanzitutto i lavori di Thiesen, Schell e Seel, che hanno studiato questa dilatazione in vasi di vetro, di cui determinarono preventivamente il coefficiente di dilatazione sui tubi fabbricati con lo stesso vetro. Hanno trovato  $\alpha_{100} = 0,00018245$ . Assumendo la temperatura  $T$  espressa in gradi del termometro a idrogeno, hanno ottenuto

$$\alpha_T = 0,00018161 + 0,0000000078T$$

Un lavoro particolarmente notevole, svolto presso l'Ufficio internazionale dei Pesi e delle Misure, si deve a Chappuis, che ha utilizzato il metodo del termometro a peso. Il vaso di vetro duro aveva una lunghezza di 106 centimetri, un diametro esterno di 40 millimetri e un diametro interno di 36 millimetri. Chappuis ha prima studiato la dilatazione longitudinale di questo vaso compreso tra  $0^\circ$  e  $100^\circ$  e ha dedotto con il calcolo la dilatazione cubica del vetro. Ha poi determinato la dilatazione del mercurio pesando la quantità di Hg che sgorga nel riscaldamento (da  $0^\circ$ ). Trovò infine un'espressione della forma (38):

$$\alpha_T = 0,000181690 + 0,000000002591T + 0,00000000011456T^2$$

Chappuis ha ulteriormente calcolato la dilatazione del mercurio mediante il suo precedente confronto tra le indicazioni di un termometro a mercurio in vetro duro e quelle del termometro a idrogeno, assumendo come esatti per la dilatazione del vetro duro i risultati ora ottenuti con un altro recipiente. Arrivò alla seguente formula valida tra  $-20^\circ$  e  $+100^\circ$ :

$$\alpha_T = 1,815405 \cdot 10^{-4} + 0,195130 \cdot 10^{-8}T + 1,00917 \cdot 10^{-10} - 2,03862 \cdot 10^{-12}T^2$$

La prima di queste due formule dà, per il volume  $v$  del mercurio ( $v_0 = 1$ ), i seguenti valori:

| $T$         | $v$      | $T$         | $v$      |
|-------------|----------|-------------|----------|
| $-20^\circ$ | 0,996364 | $50^\circ$  | 1,009091 |
| $-10^\circ$ | 0,998183 | $60^\circ$  | 1,010916 |
| $0^\circ$   | 1,000000 | $70^\circ$  | 1,012743 |
| $10^\circ$  | 1,001817 | $80^\circ$  | 1,014575 |
| $20^\circ$  | 1,003634 | $90^\circ$  | 1,016412 |
| $30^\circ$  | 1,005451 | $100^\circ$ | 1,018254 |
| $40^\circ$  | 1,007270 |             |          |

La seconda formula (a quattro termini) fornisce numeri che differiscono da queste al massimo di 4 unità nell'ultima cifra decimale.

Le misure di Thiesen, Scheel e Sell, e quelle di Chappuis appartengono al primo dei due gruppi citati, poiché si misura direttamente la differenza tra la dilatazione del liquido e quella del recipiente in cui si trovava. Consideriamo ora questo primo gruppo.

Se designiamo il coefficiente di dilatazione reale del liquido con  $\alpha$ , il coefficiente di dilatazione apparente con  $\gamma$  e il coefficiente di dilatazione del recipiente con  $\beta$ , e se riferiamo i tre coefficienti alla stessa temperatura  $t$ , si ha, si veda formula (11),

$$\alpha = \gamma + \beta \quad (3.39)$$

Si può dimostrare che la stessa relazione esiste anche tra i coefficienti medi di dilatazione  $\alpha_t, \beta_t, \gamma_t$ . Supponiamo, infatti, che la dilatazione del liquido sia osservata con il metodo termometrico ordinario. Abbiamo quindi un apparecchio che, per la sua forma, è del tutto simile a un comune termometro a mercurio, cioè costituito da un serbatoio di vetro di forma sferica o allungata e da un tubo, provvisto di una scala e calibrato molto accuratamente. Quando il recipiente e una parte del tubo sono riempiti con il liquido da studiare, si determina la posizione dell'estremità della colonna liquida nel tubo alle temperature  $0^\circ$  e  $t^\circ$ . Pesate preliminari dello strumento vuoto, poi riempito di mercurio a  $0^\circ$ , danno il volume  $V_0$  del recipiente e della parte del tubo, che sono stati riempiti a  $0^\circ$  con il liquido studiato; allo stesso modo si ottiene, pesando, il volume  $v_0$  di una divisione della scala a  $0^\circ$ . Supponiamo che l'estremità della colonna si sposti di  $n$  divisioni della scala riscaldando il liquido da  $0^\circ$  a  $t^\circ$ , e che inoltre  $V_0$  e  $v_0$  cambino in  $V_t$  e  $v_t$  a  $t^\circ$ .

Si determina il coefficiente medio  $\gamma_t$  di dilatazione apparente, assumendo che le pareti del recipiente e del tubo non si dilatano affatto, e che di conseguenza il volume  $V_0$  del liquido aumenti solo della quantità  $nv_0$ ; così abbiamo

$$V_0 + m_0 = V_0 (1 + \gamma_t t) \quad (3.40)$$

In realtà, il liquido a  $t^\circ$  occupa il volume

$$V_t + nv_t = V_0 (1 + \beta_t t) + nv_0 (1 + \beta_t t) = (V_0 + nv_0) (1 + \beta_t t)$$

Il coefficiente medio  $\alpha_t$  di dilatazione vera è di conseguenza determinato dall'uguaglianza

$$(V_0 + nv_0) (1 + \beta_t t) = V_0 (1 + \alpha_t t)$$

Se si sostituisce il primo fattore con il suo valore (41) e se si divide per  $V_0$ , si ottiene

$$1 + \alpha_t t = (1 + \beta_t t) (1 + \gamma_t t)$$

da cui si ricava

$$\alpha_t = \beta_t + \gamma_t + \beta_t \gamma_t t \quad (3.41)$$

In questa formula rigorosa, si può trascurare l'ultimo termine e porre

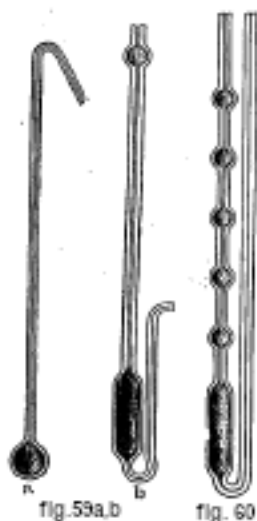
$$\alpha_t = \beta_t + \gamma_t \quad (3.42)$$

formula del tutto analoga alla (40).

Siccome  $\beta_t$  è noto per lo strumento dato, basta misurare  $n$  e calcolare  $\gamma_t$  con la formula  $\gamma_t = nv_0/V_0 t$ , per trovare il coefficiente cercato  $\alpha_t$ .

La quantità  $\beta_t$  è determinata da precedenti esperimenti con il mercurio, mediante la formula (43), in cui  $\alpha_t$  è nota dagli esperimenti sul mercurio sopra considerati e  $\gamma_t$  è calcolata con la stessa formula in base alle osservazioni.

Figura 3.2: \*



La fig. 59,a rappresenta un dilatometro ordinario, e la fig. 59,b il dilatometro di Ostwald con un tubo laterale che serve a riempire rapidamente lo strumento con il liquido in studio; si immerge l'estremità superiore dello strumento capovolto nel liquido e si elimina l'aria aspirando attraverso il tubo laterale; quest'ultimo, una volta drenato il liquido in eccesso, viene richiuso con cera, con un apposito rubinetto o con una piastra pressata contro l'apertura; si riempie così molto facilmente il tubo fino alla divisione desiderata. Per evitare di avere una lunga colonna sporgente, durante il riscaldamento dello strumento a  $t^\circ$ , Ostwald prevedeva lungo il tubo una serie di rigonfiamenti, i cui volumi però devono essere noti; questo dilatometro è rappresentato dalla figura 60.

Effettuando misure a diverse temperature  $t$ , si può determinare  $\alpha_t$  in funzione della temperatura, nella

forma

$$\alpha_t = \alpha_0 + \alpha_1 t + \alpha_2 t^2$$

quando  $\beta_t$  è pure noto in funzione della temperatura. Il coefficiente di dilatazione  $\alpha$  a  $t^\circ$  è determinato dalla formula

$$\alpha = \alpha_0 + 2\alpha_1 t + 3\alpha_2 t^2$$

Il dilatometro a peso è identico per la sua costruzione e il suo modo di impiego al termometro a peso. Abbiamo stabilito per questo la formula (27)

$$P_t (1 + \alpha_t t) = P_0 (1 + \beta_t t)$$

dove  $P_0, P_t$  indicano i pesi del liquido che riempie il contenitore a  $0^\circ$  e a  $t^\circ$ , e  $\alpha_t, \beta_t$  i coefficienti medi di dilatazione del liquido e del vetro tra  $0^\circ$  e  $t^\circ$ . Effettuando l'esperienza con il mercurio, per il quale  $\alpha_t$  è noto, si trova  $\beta_t$ ; ripetendo poi l'esperienza con il liquido studiato, si ottiene  $\alpha_t$  per quest'ultimo.

Abbiamo elencato i metodi per determinare la dilatazione termica dei liquidi. Tra questi metodi abbiamo particolarmente considerato il primo, il secondo e il quarto; non ci soffermeremo sul terzo e sul quinto, essendo la teoria ovvia e molto semplice.

## 6. Dilatazione termica e coefficiente termico di pressione dell'acqua

La questione della variazione di volume di una quantità d'acqua data, o, in altre parole, la questione della variazione della densità dell'acqua in funzione della temperatura è di grandissimo interesse. Questo interesse deriva, in primo luogo, dal fatto che l'acqua è utilizzata in molti studi metrologici, ad esempio nella determinazione del peso specifico con il metodo idrostatico, in secondo luogo, dall'importante ruolo che svolge in natura, ed infine, in terzo luogo, dalla notevole particolarità presentata dalla dilatazione dell'acqua, che ha la sua densità massima a  $4^\circ C$ , cioè che si dilata sia raffreddandosi che riscaldandosi, partendo da questa temperatura.

Sutherland, J. Van Laar e altri ancora hanno cercato di spiegare l'espansione dell'acqua al di sotto di  $4^\circ$  mediante alcune ipotesi molecolari della struttura dell'acqua.

Gli accademici di Firenze avevano già scoperto, intorno all'anno 1670, la proprietà posseduta dall'acqua di raggiungere una densità massima ad una certa temperatura; ma fu all'inizio del XIX secolo che furono effettuate le prime misure precise di questa temperatura. Queste misure sono state effettuate secondo tre metodi differenti.



I. METODO DI HALLASTRÖM. - Questo metodo si basa sulla determinazione della densità dell'acqua a diverse temperature, misurando la perdita di peso nell'acqua di un corpo, di cui si conosce alle stesse diverse temperature il coefficiente di dilatazione e di conseguenza anche la densità. Hallaström ha determinato la perdita di peso di una sfera di vetro in acqua; cercava anche la dilatazione termica di un tubo fatto dello stesso vetro della sfera.

Il volume  $V_t$  di quest'ultima poteva essere espressa nella forma

$$V_t = V_0 (1 + at + bt^2)$$

e la perdita di peso  $P_t$  della stessa sfera nell'acqua nella forma

$$P_t = P_0 (1 + At + Bt^2 + Ct^3)$$

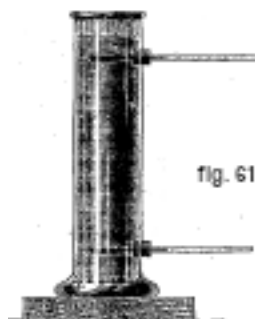
Dividendo  $P_t$  con  $V_t$ , Hallaström ottenne la densità  $d_t$  dell'acqua a  $t^\circ$ , espressa in funzione della densità  $d_0 = P_0/V_0$  a  $0^\circ$  e della temperatura. Trovò

$$d_t = d_0 (1 + 0,000052939t - 0,0000065322t^2 + 0,00000001443t^3)$$

Ponendo  $d_0 = 1$ , questa formula dà la densità massima 1,00010824 a  $4,108^\circ$ .

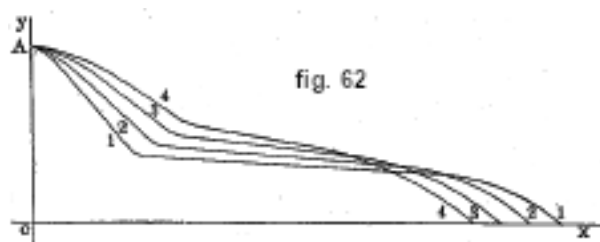
Matthiesen ha utilizzato lo stesso metodo, ma ha evitato una delle possibili fonti di errore negli esperimenti di Hallaström, determinando la perdita di peso in acqua di un pezzo di vetro, prelevato dallo stesso stelo di vetro, il cui coefficiente di dilatazione aveva misurato.

II. METODO DI HOPE E RUMFORD. - Ecco in cosa consiste questo metodo: nella parete (fig. 61) di un vaso verticale, riempito d'acqua, sono fissati dei termometri disposti orizzontalmente; i loro serbatoi sono nell'acqua, uno sopra l'altro lungo l'asse del vaso; uno di essi è posto non lontano dal fondo, un altro vicino alla superficie dell'acqua.



L'intero dispositivo viene raffreddato lentamente e durante questo tempo si seguono le indicazioni di tutti i termometri. Gli strati d'acqua sono sempre disposti in modo tale che il più denso scenda sul fondo del vaso, e il meno denso salga verso la superficie; quando le temperature  $t$  degli strati sono tutte superiori alla temperatura  $x$  della densità massima dell'acqua, si trova lo strato più freddo in basso e in superficie il più caldo; quando le temperature  $t$  divengono inferiori alla temperatura cercata  $x$ , l'acqua più fredda viene al contrario in superficie e la più calda in basso. Seguendo il passaggio da una distribuzione di temperature all'altra, possiamo determinare la temperatura  $x$ , come si vede nella figura 62, in cui sono indicati i risultati degli esperimenti di Despretz. Le ordinate rappresentano le temperature di quattro termometri in funzione del tempo; il n° 1 è il più basso e il n° 4 il più alto;  $oA$  è la temperatura comune iniziale di tutti i termometri. La figura mostra chiaramente le variazioni nella distribuzione della temperatura: dapprima il termometro n° 1 ha la temperatura più bassa, poi il n° 4. Per determinare la temperatura  $x$  cercata, Despretz ha proceduto come segue: prese, in primo luogo, la media delle temperature alle quali le curve offrono una prima brusca inflessione e diventano quasi parallele all'asse delle ascisse, in secondo luogo, la media delle ordinate dei

punti di intersezione delle curve tra loro, in terzo luogo, la media delle ordinate dei punti di intersezione delle quattro curve con la curva (non tracciata in figura) della temperatura media dell'intera massa d'acqua, e infine in quarto luogo la media dei tre valori così ottenuti. Despretz ha ottenuto alla fine, per la temperatura  $x$  del massimo di densità dell'acqua,  $x = 3,987^\circ$ .

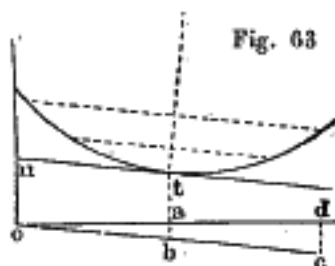


Questo metodo è stato seguito da Thalles, Runford, Hallaström, e successivamente da F. Exner, L. Weber e Coppet. Exner ha misurato le temperature degli strati d'acqua per mezzo di coppie termoelettriche; ha trovato così  $x = 3,945^\circ$ . Weber ha ottenuto per  $x$  un valore troppo elevato e compreso tra  $4,08^\circ$  e  $4,09^\circ$ ; Coppet (1893 e 1904), dopo aver eliminato accuratamente varie sorgenti di errore, ha trovato

$$x = 3,98^\circ$$

alla scala termometrica a idrogeno, ciò che corrisponde a  $4,005^\circ$  del termometro a mercurio.

III. METODO DEL DILATOMETRO. - Questo è il metodo ordinario per studiare la dilatazione dei liquidi in un vaso di forma termometrica. Despretz, Pierre, Kopp, Weidner, Jolly, Rosetti, Munke e, di recente, Scheel hanno studiato la dilatazione dell'acqua mediante questo metodo. Il coefficiente di dilatazione del vaso deve essere noto. Per determinare la temperatura  $x$  della densità massima, Despretz ha utilizzato il seguente metodo grafico. Sull'asse  $od$  (fig. 63) si riporta la temperatura dell'acqua, e in ordinate i volumi apparenti dell'acqua nel vaso termometrico. Si ottiene così una curva, che sembra una parabola. I volumi effettivi si ottengono sommando ai volumi apparenti gli incrementi di capacità del vaso. A tale scopo, si traccia una retta  $oc$  tale che le sue ordinate  $dc$  siano uguali agli aumenti di volume del recipiente alle temperature corrispondenti. Il punto di contatto  $t$  della tangente  $nd$ , parallela a  $oc$ , determina con la sua ascissa  $oa$  la temperatura cercata  $x$ , perché ad essa corrisponde la più piccola ordinata  $tb$  sugli assi  $yoc$ . Despretz ha condotto una serie di corde parallele a  $oc$ , poi la retta che passa per i loro punti medi, supponendo che il punto di intersezione della curva con questa retta sia il punto cercato  $t$ .



Kopp, che ha studiato molto accuratamente la dilatazione dell'acqua, ha trovato  $x = 4,08^\circ$ .

Ricerche più precise sono state eseguite recentemente da Kreitling e in particolare da Scheel, con il metodo del dilatometro; il primo ha trovato  $3,973^\circ$  e il secondo  $3,960^\circ$  (alla scala del termometro a idrogeno). Questi valori differiscono poco dal valore di  $3,98^\circ$  ottenuto da Coppet.

L'influenza delle sostanze disciolte in acqua sulla temperatura  $x$  di massima densità è stata studiata da Despretz, Karsten, Rosetti, Bender, R. Lenz, Rüdorf, Lusanna, Buzzolla, Coppet,

Pettinelli e Marolli, Nort (etere), Cinelli (alcool ), Moretto (alcool) e altri. La presenza di sostanze disciolte in acqua abbassa la temperatura del massimo della densità. Despretz ad esempio ha trovato i seguenti valori ( $p$  indica il numero di grammi della sostanza in 997,45 g di acqua):

| Sostanze      | $p$    | $x$           | Sostanze      | $p$    | $x$           |
|---------------|--------|---------------|---------------|--------|---------------|
| Acqua di mare | —      | $-3,67^\circ$ | $CO^3K^2$     | 37,039 | $-3,95^\circ$ |
| NaCl          | 12,346 | +1,19         | $CO^3K^2$     | 74,078 | $-12,41$      |
| NaCl          | 37,039 | $-4,75$       | $CO^3Na^2$    | 37,039 | $-7,01$       |
| NaCl          | 74,078 | $-16,00$      | $CO^3Na^2$    | 74,078 | $-17,30$      |
| $CaCl^2$      | 6,173  | +3,24         | <i>Alcool</i> | 74,078 | +2,30         |
| $CaCl^2$      | 24,692 | +0,06         | $SO^4H^2$     | 12,346 | +0,60         |
| $CaCl^2$      | 74,078 | $-10,43$      | $SO^4H^2$     | 24,692 | $-1,92$       |
| $SO^4K^2$     | 74,078 | $-8,37$       | $SO^4H^2$     | 37,039 | $-5,02$       |
| $SO^4Na^2$    | 37,039 | $-4,33$       |               |        |               |

L'abbassamento (depressione)  $\Delta x$  della temperatura  $x$  è approssimativamente proporzionale alla quantità  $p$  della sostanza disciolta, come mostrano i seguenti valori di Rosetti, che si riferiscono a soluzioni di NaCl. Qui  $p$  indica il numero di grammi disciolti in 100 g d'acqua.

| $p$ | $\Delta x$ | $\Delta x/p$ | $p$ | $\Delta x$ | $\Delta x/p$ |
|-----|------------|--------------|-----|------------|--------------|
| 0,5 | 1          | 2,00         | 4   | 9,63       | 2,41         |
| 1   | 2,23       | 2,23         | 6   | 15,07      | 2,51         |
| 2   | 4,58       | 2,29         | 7   | 17,69      | 2,53         |
| 3   | 7,24       | 2,41         | 8   | 20,62      | 2,58         |

I valori medi  $\Delta x/p$  sono per diversi sali:

|                     |          |           |            |           |            |
|---------------------|----------|-----------|------------|-----------|------------|
| NaCl                | $CaCl^2$ | $KO^3C^2$ | $CO^3Na^3$ | $SO^4K^2$ | $SO^4Na^2$ |
| $\Delta x/p = 2,40$ | 1,61     | 2,21      | 2,93       | 1,70      | 2,27       |

Coppet (1899-1903) ha determinato l'abbassamento molecolare della temperatura di massima densità, cioè la grandezza  $D : m$ , dove  $D$  indica l'abbassamento osservato e  $m$  il numero di grammo-molecole del sale disciolte in 1000 grammi di acqua. Ha ottenuto per KCl, NaCl e RbCl i valori medi 11,7, 13,3, e 11,7 di  $D : m$ ; LiCl ha dato, al contrario, un valore di 6,0 metà inferiore e  $AzH^4Cl$ , 7,2. I bromuri danno una depressione più forte dei cloruri e gli ioduri dei bromuri. La tabella seguente indica simbolicamente il rapporto delle depressioni:

|       |      |      |      |      |         |
|-------|------|------|------|------|---------|
|       | Rb   | K    | Na   | Li   | $AzH^4$ |
| Cl/Br | 0,89 | 0,91 | 0,91 | 0,86 | 0,83    |
| Br/I  | 0,85 | 0,83 | 0,85 | 0,84 | 0,78    |

R. Lenz ha determinato la temperatura  $x$  per soluzioni variamente concentrate di miscele dei sali  $MgCl^2$ , KCl,  $CaSO^4$ ,  $SO^4Mg$  e NaCl formanti una specie di acqua di mare artificiale. Ha trovato che, per densità di queste soluzioni oscillanti tra 1,00710 e 1,03812, la temperatura varia da  $+2,2^\circ$  a  $-5,3^\circ$ .

Lusanna e Buzzola hanno trovato, per l'acqua pura, il valore probabilmente troppo alto  $x = 4,15^\circ$ , e, per soluzioni di  $AzO^3K$ ,  $AzO^3Na$ ,  $(AzO^3)^2Ba$  ecc. varie temperature inferiori.

Così, ad esempio, hanno ottenuto, per una soluzione di 3,3365 g di  $(AzO^3)^2Ba$  in 100 grammi di acqua, la cui densità era 1,02803,  $x = 0,52^\circ$ .

Van der Waals ha riconosciuto teoricamente che la temperatura  $x$  della densità massima deve diminuire, *all'aumentare della pressione esterna*, aumentando la comprimibilità dell'acqua quando è raffreddata sotto i  $4^\circ$ . Utilizzando i valori di Grassi, ha trovato, ad esempio,  $x = 3,4^\circ$  a una pressione di 10,5 atm. Gli esperimenti di Amagat hanno confermato questo risultato; ecco alcuni dei valori che ha trovato ( $p$  pressione in atmosfere):

$$\begin{array}{ccc} p = 41,6 & 93,3 & 144,9 \\ x = 3,3^\circ & 2,0^\circ & 0,6^\circ \end{array}$$

La figura 64 mostra le isoterme dell'acqua, fornite da Amagat, per temperature da  $0^\circ$  a  $10^\circ$ ; sull'asse delle ascisse i volumi, sull'asse delle ordinate le pressioni. Per  $p = 1$  (nelle vicinanze dell'asse delle ascisse), il più piccolo volume corrisponde all'isoterma  $4^\circ$ ; le isoterme si intersecano allora due a due, essendo i volumi gli stessi a  $3^\circ$  e a  $5^\circ$ , a  $2^\circ$  e a  $6^\circ$ , a  $0^\circ$  e a  $8^\circ$ ; ma all'aumentare della pressione  $p$  (si deve presumere che le linee siano disegnate parallele all'asse delle ascisse), l'ordine delle isoterme cambia. Il più piccolo volume  $v$  corrisponde ad una temperatura sempre più decrescente e, per la pressione più grande, rappresentata dal bordo superiore della figura, il più piccolo volume corrisponde alla temperatura  $0^\circ$ .

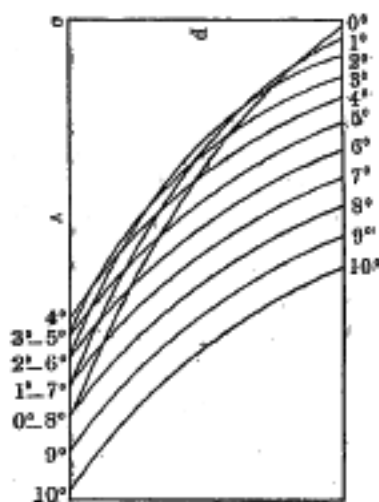


fig. 64

Lusanna ha effettuato una serie di esperimenti per stabilire l'influenza della pressione  $p$  (in atmosfere) sulla temperatura  $x$  di varie soluzioni. Di seguito diamo alcuni dei risultati della sua ricerca:

|                                       |  |
|---------------------------------------|--|
| Acqua pura                            | $x = 4,10^\circ - 0,0225^\circ (p - 1)$  |
| 1,30 g di $AzO^3K$ in 100 g di $H^2O$ | $x = 1,84^\circ - 0,0124^\circ (p - 1)$  |
| 1,44 g di NaCl in 100 g di $H^2O$     | $x = 0,77^\circ - 0,0110^\circ (p - 1)$  |
| 5,20 g di $SO^4Cu$ in 100 g di $H^2O$ | $x = -0,14^\circ - 0,0053^\circ (p - 1)$ |

Più  $x$  è basso per  $p = 1$ , più debole è l'influenza della pressione su  $x$ .

Terminata la questione della temperatura della massima densità dell'acqua, passiamo ai valori che si riferiscono all'espansione dell'acqua in genere. Di particolare interesse pratico è la dilatazione dell'acqua tra  $0^\circ$  e  $30^\circ$ . Abbiamo già citato la formula empirica da Hallström, per la densità  $d_t$  dell'acqua in funzione della temperatura  $t$ . Kopp ha trovato che il volume  $v_t$

dell'acqua, tra  $t = 25^\circ$  e  $t = 100^\circ$ , non può essere espresso con una sola funzione empirica della forma

$$V_t = 1 + at + bt^2 + ct^3 \quad (3.43)$$

e ha fornito valori numerici diversi ai coefficienti di  $a, b, c$  per i tre intervalli di temperatura da  $25^\circ$  a  $50^\circ$ , da  $50^\circ$  a  $75^\circ$  e da  $75^\circ$  a  $100^\circ$ . Henrici ha pure indicato tre valori dei coefficienti per gli intervalli da  $28^\circ$  a  $50^\circ$ , da  $50^\circ$  a  $80^\circ$  e da  $80^\circ$  a  $100^\circ$ . Rosetti ha eseguito misure molto accurate entro i limiti  $0^\circ$  e  $100^\circ$ .

Tutta una serie di nuove ricerche sulla dilatazione delle acque di Thiesen, Marek, Scheel, Chappuis, Kreitling, De Lannoy, ecc. sono stati recentemente pubblicati. In questi lavori la temperatura è riferita al termometro ad idrogeno. Thiesen e Marek hanno effettuato i loro esperimenti con il metodo idrostatico; entrambi presero il cristallo di rocca come corpo da pesare. Gli altri fisici che abbiamo citato si sono serviti del metodo del dilatometro.

Prendendo il volume e la densità a  $3,960^\circ$  uguale a 1, Scheel ha trovato

$$V_{100} = 1,043466 \quad d_{100} = 0,958345$$

per l'intervallo da  $0^\circ$  a  $33^\circ$ , ha ottenuto

$$V_t = V_0 (1 + at + bt^2 + ct^3 + et^4)$$

dove  $a = -6427 \cdot 10^{-8}$ ,  $b = 85053 \cdot 10^{-10}$ ,  $c = -67898 \cdot 10^{-12}$ ,  $e = 50024 \cdot 10^{-14}$ .

I valori di Thiesen, Marek, Scheel e Kreitling sono molto vicini tra loro, come mostra la tabella seguente, nella quale il volume a  $4^\circ$  è preso uguale a 1.

| Temperatura | Marek    | Thiesen  | Scheel   | Kreitling |
|-------------|----------|----------|----------|-----------|
| $0^\circ$   | 1,000123 | 1,000132 | 1,000125 | 1,000128  |
| 1           | 069      | 072      | 069      | 071       |
| 2           | 030      | 030      | 030      | 030       |
| 3           | 007      | 006      | 007      | 008       |
| 4           | 000      | 000      | 000      | 000       |
| 5           | 008      | 008      | 008      | 008       |
| 10          | 267      | 270      | 269      | 270       |
| 15          | 866      | 873      | 866      | 868       |
| 20          | 1769     | 1771     | 1764     | 1766      |
| 25          | 2940     | 2934     | 2930     | 2935      |
| 30          | 4347     | 4346     | 4344     | 4350      |
| 33          | —        | —        | —        | 5313      |

Scheel ha trovato, per il minimo di volume a  $3,960^\circ$ , il valore 0,9998748, essendo il volume a  $0^\circ$  preso uguale a 1.

La tabella seguente è relativa alla densità dell'acqua.

| Temperature | Thiesen   | Marek     | Scheel    | Chappuis 1892 | Chappuis 1897 |
|-------------|-----------|-----------|-----------|---------------|---------------|
| $0^\circ$   | 0,9998696 | 0,9998767 | 0,9998748 | 0,9998681     | 0,9998674     |
| 5           | 0,9999916 | 0,9999919 | 0,9999918 | 0,9999916     | 0,9999918     |
| 10          | 0,9997296 | 0,9997327 | 0,9997309 | 0,9997285     | 0,9997272     |
| 15          | 0,9991290 | 0,9991347 | 0,9991347 | 0,9991289     | 0,9991285     |
| 20          | 0,9982327 | 0,9982339 | 0,9982399 | 0,9982327     | 0,9982328     |
| 25          | 0,9970749 | 0,9970683 | 0,9970781 | 0,9970741     | 0,9970726     |
| 30          | 0,9956731 | 0,9956720 | 0,9956746 | 0,9956787     | 0,9956755     |
| 40          | —         | —         | —         | 0,9922443     | 0,9922471     |

IV. METODO DEI VASO COMUNICANTI. - Nel 1897 è apparso un lavoro di Thiesen, Scheel e Diesselhorst sulla dilatazione dell'acqua determinata secondo il metodo di Dulong e Petit, cioè con il metodo dei vasi comunicanti. Essi hanno ottenuto, per la densità  $\delta$  e per il volume  $v$ , i valori seguenti (1900):

| $t$  | $\delta$  | $v$       | $t$ | $\delta$  | $v$       |
|------|-----------|-----------|-----|-----------|-----------|
| 0°   | 0,9998676 | 1,0001324 | 25° | 0,9970715 | 1,0029378 |
| 3,98 | 1,0000000 | 1,0000000 | 30  | 0,9956736 | 1,0043456 |
| 10   | 0,9997270 | 1,0002730 | 35  | 0,9940576 | 1,0059777 |
| 15   | 0,9991263 | 1,0008744 | 40  | 0,9922418 | 1,0078194 |
| 20   | 0,9982299 | 1,0017728 |     |           |           |

Essi hanno dato per  $\delta$  la seguente formula empirica:

$$1 - \delta = \frac{(t - 3,98)^2}{503570} \cdot \frac{t + 283}{t + 67,26} \quad (3.44)$$

Thiesen (1904) ha pubblicato nuovi studi fatti con lo stesso metodo; essi si riferiscono a temperature comprese tra 25° e 100°. Ha riconosciuto che la formula

$$1 - \delta = \frac{(t - 3,98)^2}{568920} \cdot \frac{t + 343}{t + 72,74}$$

è valida per ogni intervallo di temperatura tra 25° e 100°. La formula

$$1 - \delta = \frac{(t - 3,982)^2}{466700} \cdot \frac{t + 273}{t + 67} \cdot \frac{350 - t}{365 - t}$$

si adatta ancora meglio alle osservazioni.

Thiesen ha fornito come risultato finale di tutte le ricerche intraprese al Reichsanstalt una tabella, dalla quale estraiamo i valori seguenti:

| $t$ | $(1 - \delta) 10^6$ | $t$ | $(1 - \delta) 10^6$ | $t$ | $(1 - \delta) 10^6$ |
|-----|---------------------|-----|---------------------|-----|---------------------|
| 0°  | 133                 | 25° | 2931                | 70  | 221912              |
| 1   | 74                  | 30  | 4328                | 75  | 25114               |
| 2   | 32                  | 35  | 5942                | 80  | 28169               |
| 3   | 8                   | 40  | 7756                | 85  | 31351               |
| 4   | 0                   | 45  | 9756                | 90  | 34657               |
| 5   | 8                   | 50  | 11930               | 95  | 38082               |
| 10  | 273                 | 55  | 14269               | 100 | 41625               |
| 15  | 874                 | 60  | 16763               | 102 | 43074               |
| 20  | 1771                | 65  | 19408               |     |                     |

Guglielmo (1899) ha pure impiegato il metodo dei vasi comunicanti, per studiare la dilatazione termica dei liquidi.

Più recentemente sono apparsi nuovi lavori sulla dilatazione dell'acqua di Palto, Domke e Harting (1900), tra 0° e 60°, con il metodo idrostatico, e di Landesén (1902), tra 30° e 80°, con il metodo del dilatometro. Landesén assume come unità il volume a 0° e dà i volumi per ogni grado nell'intervallo indicato; ecco alcuni dei suoi valori:

|     |         |     |         |     |         |
|-----|---------|-----|---------|-----|---------|
| 30° | 1,00421 | 50° | 1,01194 | 70° | 1,02254 |
| 35  | 583     | 55  | 1434    | 75  | 2560    |
| 40  | 767     | 60  | 1691    | 80  | 2882    |
| 45  | 970     | 65  | 1965    |     |         |

Molti fisici hanno cercato di esprimere il volume dell'acqua in funzione della temperatura con formule empiriche. Oltre al comune polinomio algebrico (44), sono state proposte altre espressioni più complicate. Così Matthiesen ha fornito la formula

$$V_t = 1 - a(t - 4) + b(t - 4)^2 - c(t - 4)^3$$

dove le costanti hanno i valori  $a = 253 \cdot 10^{-8}$ ,  $b = 54724 \cdot 10^{-10}$ ,  $c = 7173 \cdot 10^{-12}$ , per  $t$  compreso tra  $4^\circ$  e  $32^\circ$ . Rosetti ha proposto la formula più generale

$$V_t = 1 + a(t - 4)^\alpha + b(t - 4)^\beta + c(t - 4)^\gamma$$

dove  $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$  sono numeri costanti.

D. I. Mendéléieff ha affrontato molto la questione della dilatazione dell'acqua. Nella sua memoria *Sulla variazione della densità dell'acqua per riscaldamento*, ha proposto una formula, che fornisce la densità  $d_t$  dell'acqua per temperature da  $-10^\circ$  a  $+200^\circ$  ( presenteremo più avanti gli esperimenti fatti per determinare questa densità sotto i  $0^\circ$  e sopra i  $100^\circ$ ):

$$d_t = 1 - \frac{(t - 4)^2}{A(B + t)(C - t)} \quad (3.45)$$

le costanti hanno i valori seguenti:  $A = 1,9$ ,  $B = 94,1$  e  $C = 703,5$ .

Nel suo ultimo lavoro, Mendéléieff considera le ultime ricerche che abbiamo menzionato (tranne quelli di Kreitling) e trova che la densità  $d_t$  dell'acqua tra i limiti  $0^\circ$  e  $30^\circ$  può essere espressa dalla formula

$$d_t = 1 - \frac{(t_H - 4)^2}{A + Bt_H} \quad (3.46)$$

dove  $t_H$  è la temperatura con il termometro a idrogeno,  $A = 122420$ ,  $B = 1130,2$ , di modo che

$$d_t = 1 - \frac{(t_H - 4)^2}{122420 + 1130,2t_H} = 1 - \frac{0,0008848(t_H - 4)^2}{108,325 + t_H} \quad (3.47)$$

Mendéléieff trova, ammettendo che un decimetro è uguale alla decima parte del metro internazionale che un litro è uguale al volume di un chilogrammo di acqua a  $4^\circ$ , i valori seguenti per il peso di un decimetro cubo di acqua e per il peso di un litro di acqua a diverse temperature (in grammi):

| $t$       | Peso di un decimetro cubo | Peso di un litro |
|-----------|---------------------------|------------------|
| $0^\circ$ | 999,716                   | 999,869          |
| 4         | 999,847                   | 1000,000         |
| 10        | 999,578                   | 999,731          |
| 15        | 999,979                   | 999,132          |
| 20        | 999,082                   | 999,235          |

Tra  $0^\circ$  e  $30^\circ$ , il peso di un litro di acqua è maggiore di quello di un decimetro cubo di  $0,153g$ .

Lo studio di Thiesen, Scheel e Diesselhorst, di cui abbiamo parlato, ha condotto Mendéléieff alla formula

$$d_t = 1 - \frac{(t - 4)^2}{A + B + Ct} \quad (3.48)$$

dove  $A = 118932$ ,  $B = 1366,75$  e  $C = -4,13$ .

Se si raffredda gradualmente l'acqua, si può, come vedremo più avanti, abbassare la sua temperatura fino a  $-10^\circ$ , senza che si congeli. Despretz, Pierre e Weidner hanno studiato la variazione di volume in un tale super raffreddamento dell'acqua inferiore a  $0^\circ$ ; hanno scoperto che la dilatazione, osservata nel raffreddamento dell'acqua da  $4^\circ$  a  $0^\circ$ , prosegue quando si continua a raffreddare l'acqua, come mostrano le seguenti grandezze del suo volume:

| $t$        | Despretz  | Pierre    | Weidner   |
|------------|-----------|-----------|-----------|
| $+4^\circ$ | 1,0000000 | 1,0000000 | 1,0000000 |
| 0          | 1,0001269 | 1,0001183 | 1,0001360 |
| $-2$       | 1,0003077 | 1,0003172 | 1,0003010 |
| $-4$       | 1,0005619 | 1,0005565 | 1,0005490 |
| $-6$       | 1,0009184 | 1,0008448 | 1,0008910 |
| $-8$       | 1,0013734 | 1,0012709 | 1,0013487 |
| $-10$      | —         | 1,0018034 | 1,0019070 |

A  $-10^\circ$  l'acqua possiede lo stesso volume che a  $+20,5^\circ$ .

Waterstone ha studiato la dilatazione dell'acqua, in un tubo a pareti spesse, a temperature varianti tra  $100^\circ$  e  $320^\circ$ , introducendo una correzione relativa alla perdita di liquido per vaporizzazione. Hirn ha studiato la dilatazione dell'acqua da  $100^\circ$  a  $200^\circ$ , producendo la pressione necessaria per mezzo di colonne di mercurio che arrivano fino a 10 metri di altezza. Nelle due esperienze ha trattato la dilatazione dell'acqua a una pressione considerevole. Prendendo il volume dell'acqua alle temperature  $t$ , i valori seguenti:

| $t$         | $V_t$  | $t$         | $V_t$  |
|-------------|--------|-------------|--------|
| $100^\circ$ | 1,0433 | $220^\circ$ | 1,1986 |
| 140         | 1,0813 | 260         | 1,2896 |
| 180         | 1,1309 | 300         | 1,4181 |
| 200         | 1,1612 | 320         | 1,5098 |

Hirn, i cui risultati meritano maggiore fiducia, ha espresso il volume  $V_t$  tra  $100^\circ$  e  $200^\circ$  con la formula empirica

$$V_t = 1 + at + bt^2 + ct^3 + dt^4$$

dove

$$\begin{aligned} a &= 0,0310867875 & b &= 0,0530073653 \\ c &= 0,0828730422 & d &= -0,0116645703 \end{aligned}$$

Se ne deduce ( $V_0 = 1$ ):

| $t$         | $V_t$   | $t$         | $V_t$   |
|-------------|---------|-------------|---------|
| $100^\circ$ | 1,04315 | $160^\circ$ | 1,10149 |
| 120         | 1,05992 | 180         | 1,12678 |
| 140         | 1,07949 | 200         | 1,15777 |

I numeri di Hirn mostrano che il coefficiente di dilatazione  $\alpha$  dell'acqua aumenta rapidamente all'aumentare della temperatura. Tra  $100^\circ$  e  $120^\circ$ , si ha  $\alpha = v$ ; tra  $180^\circ$  e  $200^\circ$ , si ha  $\alpha = 0,00155$ , che è già quasi la metà del coefficiente di dilatazione del gas.



In tutti gli esperimenti precedenti, si suppone che l'acqua sia pura e priva d'aria. La densità dell'acqua contenente aria è, tra  $0^\circ$  e  $20^\circ$ , poco inferiore alla densità dell'acqua pura; sopra i  $20^\circ$ , questa differenza diventa insensibile; la differenza maggiore, a  $8^\circ$ , è 0,0000034.

La dilatazione termica delle soluzioni è stata studiata da Gerlach, Marignac, Kremers, R. Lenz e N. Riéztsoff, Forch, De Lannoy, Landesen, Baumhauer, Kreitling e altri. La maggior parte di questi scienziati ha studiato le soluzioni di sali, acidi e zucchero, gli ultimi due soli mescolanze di acqua e alcol. Nessuna legge o regola potrebbe essere stabilita, a parte il fatto che le soluzioni dei sali acidi  $SO^4KH$  e  $SO^4NaH$  si dilatano maggiormente e quelle dei sali basici  $SO^4K^2$  e  $SO^4Na^2$  meno delle soluzioni di  $SO^4H^2$ . Per i fosfati, la soluzione del sale basico ha il coefficiente di dilatazione maggiore e quella dell'acido il minore. R. Lenz e N. Riéztsoff hanno studiato la dilatazione dell'acqua di mare.

Daremo qui alcuni risultati di Kreitling:  $p$  indica la percentuale di alcol nella miscela; la densità dell'acqua a  $15^\circ$  è assunta come unità. I numeri indicano le densità delle miscele a diverse temperature.

| $p$ | $0^\circ$ | $10^\circ$ | $20^\circ$ | $30^\circ$ | $35^\circ$ |
|-----|-----------|------------|------------|------------|------------|
| 0   | 1,00074   | 1,00060    | 0,99910    | 0,99653    | 0,99490    |
| 10  | 0,98572   | 0,98479    | 0,98281    | 0,97973    | 0,97777    |
| 25  | 0,97187   | 0,96753    | 0,96260    | 0,95705    | 0,95404    |
| 50  | 0,93014   | 0,92250    | 0,91472    | 0,90664    | 0,90254    |
| 75  | 0,87328   | 0,86493    | 0,85641    | 0,84775    | 0,84336    |
| 90  | 0,83584   | 0,82735    | 0,81873    | 0,80996    | 0,80555    |
| 100 | 0,80699   | 0,79853    | 0,78999    | 0,78141    | 0,77710    |

Landesen (1904) ha studiato le soluzioni di  $KCl$ ,  $K^2SO^4$ ,  $MgSO^2$ ,  $CH^3COONa$ ,  $LiCl$ ,  $C^{12}H^{22}O^{11}$  (zucchero di canna) e  $CO (AzH^2)^2$  (urea).

Passiamo ora alla questione dell'influenza della pressione sulla dilatazione termica dell'acqua. Mostreremo innanzitutto come il coefficiente di dilatazione che dipende dalla pressione e il coefficiente di compressione che dipende dalla temperatura sono correlati.

Indichiamo con  $\alpha_p$ , il coefficiente medio di dilatazione tra le temperature  $0^\circ$  e  $t^\circ$ , a una pressione di  $p$  atmosfere, in modo che  $\alpha_1$  denoti il coefficiente ordinario di pressione per  $p = 1 atm$ ; indichiamo ulteriormente con  $\beta_t$  il coefficiente di compressione alla temperatura  $t^\circ$  e con  $\beta_0$  il coefficiente di compressione a  $0^\circ$ . sia  $V_{p,t}$  il volume alla pressione  $p$  e alla temperatura  $t^\circ$ , e  $V_{1,0}$  il volume alla pressione normale e a  $0^\circ$ . Considereremo due modi di passare da  $V_{1,0}$  a  $V_{p,t}$ .

1. Scaldiamo un liquido dato da  $0^\circ$  a  $t^\circ$  a una pressione di 1 atmosfera; il volume diventa  $V_{1,0}(1 + \alpha_1 t)$ ; aumentiamo la pressione fino a  $p$  atmosfere alla temperatura  $t^\circ$ , otteniamo il volume

$$V_{p,t} = V_{1,0}(1 + \alpha_1 t)(1 - \beta_t p)$$

2. Aumentiamo la pressione fino a  $p$  atmosfere a  $0^\circ$ , di modo che il volume divenga  $V_{1,0}(1 - \beta_0 p)$  e scaldiamo poi il liquido a  $0^\circ$  a  $t^\circ$  alla pressione costante  $p$ ; il suo volume diviene allora

$$V_{p,t} = V_{1,0}(1 - \beta_0 p)(1 + \alpha_p t)$$

Uguagliando le due espressioni di  $V_{p,t}$  si ha:

$$\frac{1 + \alpha_1 t}{1 + \alpha_p t} = \frac{1 - \beta_0 p}{1 - \beta_t p} \quad (3.49)$$

Risulta da questa uguaglianza che se  $\beta_t > \beta_0$ , si ha  $\alpha_p < \alpha_1$ , e inversamente, se  $\beta_t < \beta_0$ , si ha  $\alpha_t > \alpha_1$ .

*Se il coefficiente di compressione aumenta (diminuisce), quando la temperatura cresce, il coefficiente di dilatazione termica diminuisce (aumenta), quando la pressione aumenta.*

Ovviamente avremmo potuto prendere, invece di  $0^\circ$ , una qualsiasi temperatura iniziale  $t^\circ$  e, invece di un'atmosfera, una qualsiasi pressione iniziale  $p_0$ .

Abbiamo già visto che, per tutti i liquidi, eccetto l'acqua, la comprimibilità aumenta contemporaneamente alla temperatura; ne consegue che il coefficiente di dilatazione di tutti i liquidi, ad eccezione dell'acqua, diminuisce all'aumentare della pressione.

Per l'acqua,  $\beta$  diminuisce da  $0^\circ$  a  $60^\circ$  e poi inizia ad aumentare; di conseguenza il coefficiente di dilatazione dell'acqua aumenta tra  $0^\circ$  e  $60^\circ$ , e diminuisce oltre i  $60^\circ$ , all'aumentare della pressione.

I risultati degli esperimenti di Amagat sono in perfetto accordo con quanto precede; abbiamo descritto l'apparato da lui utilizzato. Indichiamo, nella tabella seguente, i valori di  $\alpha$ , io': che ottenne relativamente all'acqua, per diversi intervalli di temperatura e a diverse pressioni  $p$  (in atmosfere):

$\alpha \cdot 10^6$  per l'acqua

| $p$  | $0 - 10^\circ$ | $10 - 20^\circ$ | $20 - 30^\circ$ | $30 - 40^\circ$ | $40 - 50^\circ$ | $50 - 60^\circ$ | $60 - 70^\circ$ | $70 - 80^\circ$ |
|------|----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| 1    | -14            | 149             | 257             | 334             | 422             | 490             | 556             | —               |
| 100  | 43             | 165             | 265             | 345             | 422             | 485             | 548             | —               |
| 200  | 72             | 183             | 276             | 350             | 426             | 480             | 539             | 600             |
| 400  | 124            | 221             | 298             | 363             | 429             | 478             | 527             | 575             |
| 600  | 169            | 250             | 319             | 372             | 429             | 484             | 520             | 557             |
| 800  | 213            | 272             | 339             | 378             | 438             | 480             | 518             | 546             |
| 900  | 229            | 289             | 338             | 389             | 437             | 479             | 514             | 550             |
| 1000 | —              | —               | 343             | 396             | 437             | 474             | 512             | 554             |

Il coefficiente  $\alpha$  quindi aumenta all'aumentare della pressione, fintanto che  $t < 55^\circ$  circa, e diminuisce a temperature superiori. Amagat ha osservato l'aumento di  $\alpha$ , a temperature inferiori a  $49^\circ$  fino alla pressione di 3000 atmosfere.

Landesen ha riscontrato che a  $50^\circ$  il valore di  $\alpha$  è indipendente dalla pressione.

Gli esperimenti di Amagat consentono di risolvere l'interessante questione del coefficiente termico di pressione dell'acqua, che caratterizza l'aumento di pressione dell'acqua riscaldata a volume costante. Abbiamo già parlato di questo coefficiente, dove è stato designato con  $\alpha_p$ , vedi (1-22), per i gas; torneremo su questo argomento in Termodinamica.

Abbiamo mostrato che il coefficiente termico di pressione dei gas perfetti è una quantità costante, uguale al coefficiente termico di volume. Per i liquidi, ad eccezione dell'acqua, il coefficiente termico di pressione è all'incirca inversamente proporzionale alla pressione iniziale, sotto la quale si trovava il liquido prima del riscaldamento. Per spiegare questo fatto, indichiamo con  $\gamma_t$  il coefficiente termico medio di pressione tra  $0^\circ$  e  $t^\circ$ , di modo che, se la pressione iniziale a  $0^\circ$  è uguale a  $p_0$ , essa è a  $t^\circ$

$$p = p_0 (1 + \gamma_t t) \quad (3.50)$$

da cui si ricava

$$\gamma_t = \frac{p - p_0}{p_0 t} \quad (3.51)$$

Il coefficiente termico di pressione alla temperatura  $t$  è

$$\gamma = \frac{1}{p_0} \left( \frac{dp}{dt} \right)_{v=const} \quad (3.52)$$

La formula (48) dà per l'aumento di pressione

$$p - p_0 = p_0 \gamma_t t \quad (3.53)$$

Vedremo, nel paragrafo successivo, che per i liquidi studiati, ad eccezione dell'acqua, tale aumento di pressione è proporzionale a  $t$  e non dipende dalla pressione iniziale; in altre parole, possiamo porre approssimativamente

$$p_0 \gamma_t t = C \quad (3.54)$$

dove  $C$  è un numero costante, e  $\gamma_t$  è così inversamente proporzionale alla pressione iniziale  $p_0$ . Per i liquidi, quindi, non è la quantità  $\gamma_t$ , ma la quantità  $C$ , che è interessante, per cui invece della (48), dobbiamo considerare l'uguaglianza

$$p = p_0 + Ct \quad (3.55)$$

Per i gas perfetti, si ha  $\gamma_t = \text{cost} = 1/273$ , e di conseguenza l'aumento di pressione  $p - p_0$  è proporzionale alla pressione iniziale  $p_0$  o inversamente proporzionale al volume  $v$  del gas, sotto il quale si produce il riscaldamento. Si ottiene, infatti, sottraendo l'uguaglianza  $p_0 v = R \cdot 273$  dall'uguaglianza  $p v = R (273 + t)$

$$p - p_0 = \frac{Rt}{v} = p_0 \frac{t}{273}$$

La quantità  $C$  può essere calcolata, conoscendo il coefficiente medio di dilatazione  $\alpha_t$  tra  $0^\circ$  e  $1^\circ$  e il coefficiente di compressione  $\beta_t$  a  $t^\circ$ . Sia  $V_0$  il volume del liquido a  $0^\circ$  e alla pressione iniziale  $p_0$ . Riscaldiamo il liquido fino a  $t^\circ$ , senza variare la pressione; il volume diventa uguale a  $V_0 (1 + \alpha_t t)$ . Sottoponiamolo ora ad una certa pressione  $p$ , senza variare la temperatura  $t$ ; il volume diventa

$$V_0 (1 + \alpha_t t) [1 - \beta_t (p - p_0)]$$

Scegliamo la pressione  $p$  in modo che si ottenga il volume iniziale  $V_0$ ; si ha allora

$$(1 + \alpha_t t) [1 - \beta_t (p - p_0)] = 1$$

Ma  $p$  è la pressione del liquido scaldato da  $0^\circ$  a  $t^\circ$  a volume costante  $V_0$ ; si ha di conseguenza

$$p = p_0 (1 + \gamma_t t) = p_0 + Ct$$

L'uguaglianza precedente dà quindi

$$(1 + \alpha_t t) (1 - \beta_t Ct) = 1$$

da cui si ricava

$$C = p_0 \gamma_t = \frac{\alpha_t}{\beta_t (1 + \alpha_t t)} \quad (3.56)$$

Si conoscono la quantità  $\alpha_t$  a diverse pressioni iniziali  $p_0$  e la grandezza  $\beta_t$  a diverse temperature  $t$ ; quindi, si può calcolare la quantità  $C$  e la pressione  $p$  del liquido a diverse temperature  $t$ , se il riscaldamento avviene a volume costante e se il viene data la pressione iniziale  $p_0$  a  $0^\circ$  è assegnata. Di seguito è riportata un'interessante tabella dei valori di  $p$  (in atmosfere) calcolati da Amagat per l'acqua:

| V      | $p_0(0^\circ)$ | 5°    | 10°    | 20°    | 30°    | 40°    | 50°    | 60°   | 70°   | 80°   | 90°   | 100°   |
|--------|----------------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|-------|-------|-------|-------|--------|
| 1,0000 | 1,0            | —     | 3,7    | 34,5   | 92,4   | 171,5  | 272,2  | 395,5 | 512,0 | 665,0 | 820,5 | 986,5  |
| 0,9995 | 10,5           | 8,4   | 13,8   | 45,3   | 103,7  | 183,0  | 284,5  | 405,2 | 535,0 | 678,5 | 833,5 | 1000,0 |
| 0,9985 | 29,7           | 28,0  | 34,2   | 66,9   | 126,5  | 207,0  | 309,5  | 427,5 | 560,0 | 705,0 | 860,0 | —      |
| 0,9975 | 49,0           | 48,0  | 54,5   | 89,0   | 149,5  | 231,0  | 333,5  | 453,0 | 586,6 | 731,0 | 887,0 | —      |
| 0,9950 | 99,0           | 100,2 | 107,5  | 145,0  | 207,5  | 291,5  | 396,5  | 517,0 | 651,6 | 798,0 | 956,0 | —      |
| 0,9900 | 201,0          | 205,7 | 216,8  | 260,0  | 327,0  | 415,0  | 522,5  | 647,0 | 784,5 | 934,5 | —     | —      |
| 0,9800 | 416,0          | 427,6 | 445,0  | 500,0  | 578,0  | 674,0  | 790,0  | 922,0 | —     | —     | —     | —      |
| 0,9700 | 647,0          | 666,0 | 691,5  | 758,0  | 847,0  | 954,0  | —      | —     | —     | —     | —     | —      |
| 0,9600 | 895,5          | 923,5 | 954,5  | —      | —      | —      | —      | —     | —     | —     | —     | —      |
| 0,9500 | 1170,0         | —     | 1247,0 | 1344,0 | 1450,0 | 1596,0 | 1716,0 | —     | —     | —     | —     | —      |

Nella prima colonna sono indicati i volumi costanti sotto i quali avviene il riscaldamento; essi decrescono all'aumentare della pressione iniziale  $p_0$ , alla quale l'acqua era a  $0^\circ$ . In questa tabella appaiono chiaramente le irregolarità presentate dall'acqua sottoposta a riscaldamento e compressione. Così, ad esempio, la pressione  $p$  diminuisce in un riscaldamento da  $0^\circ$  a  $5^\circ$ , quando la pressione iniziale  $p_0$  non è molto alta, ed essa aumenta per valori elevati di  $p_0$ . Si vede che, se riscaldiamo fino a  $100^\circ$ , a volume costante, acqua che è a  $0^\circ$  e alla pressione  $p_0 = 1$ , la pressione sale a  $986,5 \text{ atm}$ .

I valori precedenti mostrano che, per l'acqua,

$$C = p_0 \gamma_t = \frac{(p - p_0)}{t}$$

è ben lungi dall'essere una grandezza costante; l'aumento di pressione  $p - p_0$  non è proporzionale a  $t$  e dipende dalla pressione iniziale  $p_0$  a  $0^\circ$ , come mostra la tabella seguente:

Valore di  $C = p_0 \gamma_t = \frac{(p - p_0)}{t}$  per l'acqua

| $p_0$  | 0-5° | 0-10° | 0-20° | 0-30° | 0-40° | 0-50° | 0-60° | 0-70° | 0-80° | 0-90° | 0-100° |
|--------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|
| 1,0    | —    | 0,27  | 1,07  | 3,05  | 4,26  | 5,42  | 6,58  | 7,30  | 8,30  | 9,10  | 9,85   |
| 10,5   | —    | 0,33  | 1,74  | 3,11  | 4,31  | 5,50  | 6,58  | 7,49  | 8,35  | 9,14  | 9,87   |
| 29,7   | —    | 0,45  | 1,86  | 3,23  | 4,43  | 5,60  | 6,63  | 7,58  | 8,44  | 9,22  | —      |
| 49,0   | —    | 0,55  | 2,00  | 3,35  | 4,55  | 5,69  | 6,73  | 7,67  | 8,52  | 9,31  | —      |
| 99,0   | 0,24 | 0,85  | 2,30  | 3,62  | 4,81  | 5,97  | 6,97  | 7,90  | 8,74  | 9,50  | —      |
| 201,0  | 0,94 | 1,58  | 2,95  | 4,20  | 5,35  | 6,43  | 7,43  | 8,33  | 9,17  | —     | —      |
| 416,0  | 2,36 | 2,90  | 4,20  | 5,40  | 6,45  | 7,48  | 8,32  | —     | —     | —     | —      |
| 647,0  | 3,80 | 4,45  | 5,55  | 6,66  | 7,54  | —     | —     | —     | —     | —     | —      |
| 895,5  | 5,60 | 5,90  | —     | —     | —     | —     | —     | —     | —     | —     | —      |
| 1170,0 | —    | 7,62  | 8,53  | 9,51  | 10,53 | 11,17 | —     | —     | —     | —     | —      |

Questi valori danno l'aumento medio della pressione dell'acqua, per un riscaldamento di  $1^\circ$ , da  $0^\circ$  a  $t^\circ$  (la pressione iniziale è  $p_0$ ). Si vede chiaramente quanto poco costante sia la quantità  $C$  per piccoli valori di  $t$  e valori di  $p_0$  sufficientemente bassi. Per valori elevati di  $t$ ,  $C$  inizia a diventare costante.

## 7. Dilatazione termica e coefficiente termico di pressione di liquidi diversi dall'acqua

Despretz, Pierre, Kopp, Hirn, Frankenheim, Louguinine, Zander e molti altri fisici hanno studiato la dilatazione termica di vari liquidi diversi dall'acqua. La constatazione generale è che si può esprimere il volume  $V$  di un liquido con una formula empirica come

$$V = 1 + at + bt^2 + ct^3 \quad (3.57)$$

tra  $0^\circ$  e il punto di ebollizione a pressione normale. Le costanti  $a, b, c$  possiedono, a seconda dei liquidi, valori molto diversi, e non si è riusciti finora a trovare una semplice relazione tra questi numeri e la composizione chimica della sostanza. Si è riconosciuto, come regola generale, che la dilatazione dei liquidi aumenta contemporaneamente alla temperatura, cioè che  $b, c$  sono grandezze positive.

Indicheremo più avanti alcune regole relative ai volumi molecolari dei liquidi al loro punto di ebollizione.

Hirn ha misurato i coefficienti di dilatazione di alcuni liquidi a temperature superiori ai punti di ebollizione, utilizzando il metodo citato in precedenza; ha studiato l'alcol fino a  $160^\circ$ , l'etere etilico fino a  $120^\circ$ , l'essenza di trementina fino a  $160^\circ$ , il solfuro di carbonio e il cloruro di etilene ( $C^2Cl^4$ ) fino a  $150^\circ$ . Ha espresso i volumi con una formula empirica del tipo

$$V = 1 + at + bt^2 + ct^3 + dt^4$$

I coefficienti di dilatazione dei liquidi alle alte temperature sono generalmente molto grandi e talvolta superano il coefficiente di dilatazione dei gas (0,0036), quindi Mendéléieff aveva già trovato prima di Hirn che il coefficiente di dilatazione dell'etere metilico raggiunge il valore 0,0054 a  $190^\circ$ .

Il coefficiente medio di dilatazione di  $CS^2$  tra  $40^\circ$  e  $80^\circ$  è pari a 0,00141; tra  $120^\circ$  e  $160^\circ$  è già pari a 0,00226.

I gas liquefatti hanno coefficienti di dilatazione ancora maggiori, come hanno mostrato gli esperimenti di Drion, Andreieff, Thilorier, Grimaldi e Pictet. Citeremo qui i coefficienti di dilatazione medi trovati da Andreieff per i  $SO^2$ ,  $AzH^3$ ,  $CO^2$  e  $Az^2O$  liquidi.

| Tra le temperature       | $SO^2$  | $AzH^3$ | $CO^2$  | $Az^2O$ |
|--------------------------|---------|---------|---------|---------|
| $-10^\circ$ e $-5^\circ$ | 0,00190 | 0,00190 | 0,00475 | —       |
| $-5$ e $0$               | 194     | 200     | 492     | 0,00428 |
| $0$ e $5$                | 198     | 210     | 540     | 422     |
| $5$ e $10$               | 202     | 220     | 629     | 484     |
| $10$ e $15$              | 206     | 230     | 769     | 656     |
| $15$ e $20$              | 210     | 240     | 975     | 872     |

La dilatazione di  $CO^2$  e  $Az^2O$  allo stato liquido è maggiore di quella corrispondente allo stato gassoso, anche a basse temperature. Thilorier ha riscontrato che il coefficiente medio di dilatazione della  $CO^2$  liquida, tra  $0^\circ$  e  $30^\circ$ , è uguale a 0,017 (il volume aumenta della metà). Drion ha riscontrato che il coefficiente di dilatazione della  $SO^2$  liquida a  $0^\circ$  è 0,001734 e raggiunge 0,009571 a  $130^\circ$  (temperatura critica  $156^\circ$ ). Infine Pictet ha ottenuto, per il coefficiente di dilatazione dell'acetilene liquido, il notevole valore 0,01.

Abbiamo indicato che *il coefficiente di dilatazione  $\alpha$  dei liquidi (esclusa l'acqua) diminuisce all'aumentare della pressione*, il che è stato confermato dagli esperimenti di Amagat su 11 liquidi; ma si è nello stesso tempo osservato che alle alte pressioni il coefficiente di dilatazione  $\alpha$  diventa indipendente dalla temperatura. Daremo, a titolo esemplificativo, una tabella per l'etere etilico; la pressione  $p$  è espressa in atmosfere.

$\alpha \cdot 10^6$  per l'etere etilico

| $p$  | 0 – 20° | 20 – 40° | 40 – 60° | 60 – 80° | 80 – 100° | 100 – 138° | 138 – 198° |
|------|---------|----------|----------|----------|-----------|------------|------------|
| 50   | 1511    | 1687     | 1779     | 1947     | 2112      | —          | —          |
| 100  | 1445    | 1523     | 1649     | 1782     | 1904      | —          | —          |
| 200  | 1319    | 1390     | 1469     | 1522     | 1614      | 1749       | 2156       |
| 400  | 1153    | 1193     | 1225     | 1250     | 1305      | 1327       | 1436       |
| 600  | 1045    | 1080     | 1074     | 1086     | 1098      | 1115       | 1165       |
| 800  | 958     | 961      | 985      | 981      | 962       | 983        | 1008       |
| 900  | 926     | 931      | 940      | 926      | 928       | 923        | 946        |
| 1000 | 900     | 900      | 905      | 894      | 888       | 880        | 890        |

La serie seguente di esperienze mostra ancora più chiaramente la regola richiamata:

$\alpha \cdot 10^6$  per l'etere etilico

| $p$  | 0 – 20° | 20 – 50° |
|------|---------|----------|
| 1000 | 894     | 905      |
| 1500 | 752     | 788      |
| 2000 | 680     | 699      |
| 2500 | 633     | 620      |
| 3000 | 579     | 571      |

Abbiamo già evidenziato che la quantità  $C = p_0 \gamma_t = \frac{(p-p_0)}{t}$  (dove  $\gamma_t$  indica il coefficiente termico medio di pressione per il riscaldamento del liquido a volume costante da 0° a  $t^\circ$ ,  $p_0$  la pressione iniziale e  $p$  la pressione a  $t^\circ$ ) è pressoché costante per i liquidi (ad eccezione dell'acqua). La formula 54, serve per calcolare la quantità  $C$  e la pressione  $p$ . Ecco una tabella delle pressioni  $p$  in atmosfere per l'etere etilico, che è analoga a quella data per l'acqua.

| $v$   | $p_0(0^\circ)$ | $10^\circ$ | $20^\circ$ | $30^\circ$ | $40^\circ$ | $50^\circ$ | $60^\circ$ | $70^\circ$ | $80^\circ$ | $90^\circ$ | $100^\circ$ |
|-------|----------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|-------------|
| 1,000 | 1              | 101        | 200        | 299        | 396        | 493        | 588        | 684        | 778        | 870        | 962         |
| 0,990 | 71             | 176        | 280        | 383        | 484        | 584        | 683        | 781        | 878        | —          | —           |
| 0,980 | 150            | 358        | 365        | 472        | 577        | 681        | 784        | 886        | 988        | —          | —           |
| 0,970 | 239            | 351        | 462        | 572        | 681        | 790        | 899        | 1005       | —          | —          | —           |
| 0,960 | 338            | 455        | 570        | 684        | 797        | 911        | —          | —          | —          | —          | —           |
| 0,950 | 448            | 569        | 690        | 809        | 927        | —          | —          | —          | —          | —          | —           |

Si forma con questi valori la tabella seguente dei valori di  $C$ :

$$C = p_0 \gamma_t = \frac{(p-p_0)}{t} \text{ per l'etere etilico}$$

| $p_0$ | 0 — 10° | 0 — 20° | 0 — 30° | 0 — 40° | 0 — 50° | 0 — 60° | 0 — 70° | 0 — 80° | 0 — 90° | 0 — 100° |
|-------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|----------|
| 1     | 10,00   | 9,95    | 9,93    | 9,90    | 9,86    | 9,80    | 9,76    | 9,71    | 9,66    | 9,61     |
| 71    | 10,50   | 10,45   | 10,40   | 10,33   | 10,26   | 10,20   | 10,14   | 10,09   | —       | —        |
| 150   | 10,80   | 10,75   | 10,73   | 10,65   | 10,62   | 10,57   | 10,51   | —       | —       | —        |
| 239   | 11,20   | 11,15   | 11,10   | 11,05   | 11,02   | 11,00   | 10,93   | —       | —       | —        |
| 338   | 11,70   | 11,60   | 11,53   | 11,48   | 11,46   | —       | —       | —       | —       | —        |
| 448   | 12,10   | 12,10   | 12,03   | 12,00   | —       | —       | —       | —       | —       | —        |

Questa tabella mostra che l'aumento della pressione  $p - p_0$  dell'etere è approssimativamente proporzionale all'aumento  $t$  della temperatura e dipende poco dalla pressione iniziale; la tabella per l'acqua ci ha dato un risultato completamente diverso.

Cornazzi (1903) ha calcolato il coefficiente di dilatazione medio del mercurio, tra tra  $22,8^\circ$  e  $t^\circ$ , per pressioni fino a 3000 atmosfere. Ecco alcuni valori della quantità  $\alpha \cdot 10^4$  per diverse temperature  $t$ .

| $p$   | $52,8^\circ$ | $101^\circ$ | $150,8^\circ$ | $191,8^\circ$ |
|-------|--------------|-------------|---------------|---------------|
| 1 atm | 1,809        | 1,817       | 1,827         | 1,850         |
| 1000  | 1,769        | 1,785       | 1,781         | 1,782         |
| 2000  | 1,692        | 1,752       | 1,723         | 1,732         |
| 3000  | 1,574        | 1,721       | 1,651         | 1,681         |

Molti tentativi sono stati fatti per sostituire la formula (55) con una con meno costanti, basata il più possibile su considerazioni teoriche o contraddistinta da una maggiore semplicità. Così abbiamo proposto, ad esempio, la formula

$$V = e^{at}$$

dove la costante  $a$  varia a seconda dei liquidi; ma questa formula non concorda con i risultati degli esperimenti. La formula di Mendéléieff.

$$V = \frac{1}{1 - kt} \quad (3.58)$$

rispetto al quale i liquidi presentano all'incirca le stesse deviazioni dei gas rispetto alla legge Gay-Lussac, è di grande interesse. Si applica a quelli che possono essere chiamati liquidi perfetti, ed è in un certo senso una prima approssimazione per i liquidi reali. Mendéléieff ha riscontrato che il valore di  $k$  oscilla, per liquidi diversi, tra 0,00080 e 0,00080. Kokowaloff e Luther formula teoricamente stabilita (56).

D. Berthelot (1899) ha dato, per il volume molecolare  $V$  (volume di un grammo-molecole) di un liquido la formula

$$V = \frac{11,1T^2}{P_c(T_c - T)} \text{ litri} \quad (3.59)$$

in cui  $T_c$  indica la temperatura critica assoluta e  $P_c$  la pressione critica (Cap. XIII) in atmosfere. Questa formula si è mostrata esatta per tutta una serie di liquidi. È facile vedere che, in questa formula,  $V$  dipende da  $t = T - 273$  esattamente come nella formula di Mendéléieff (56). Wüllner

ha proposto per alcuni liquidi (alcool,  $CS^2$ ,  $ZnCl^2$ ) una formula analoga alla (56), tra ristretti limiti di temperatura, da  $10^\circ$  a  $30^\circ$  per esempio. Avenarius ha proposto la formula

$$V = a - blg(T_c - t) \quad (3.60)$$

dove  $T_c$  indica la temperatura critica del liquido. Jouk ha trovato che le osservazioni sull'alcool etilico ( $C^2H^6O$ ) concordano bene con questa formula. Grimaldi è giunto ad una formula analoga.

Mallet e Friederich (1902) hanno espresso la formula di Avenarius nella forma seguente:

$$V = a - blg(A - t) \quad (3.61)$$

dove  $a, b, A$  sono tre costanti. Si è constatato che questa formula è esatta per 25 liquidi e un grande intervallo di temperatura fino a  $30^\circ - 40^\circ$  al di sotto della temperatura critica. La costante  $A$  è sempre più alta di qualche grado della temperatura critica. Il rapporto  $a/b$  è uguale in media a 3,78; lo scarto medio relativo a questo numero non supera l'1,05%.

Heilborn ha stabilito teoricamente la formula

$$V = \frac{1}{\left[1 - k\lambda \left(e^{\frac{t}{k}} - 1\right)\right]^3} \quad (3.62)$$

dove  $k, \lambda$  sono due grandezze costanti. Jäger ha proposto la formula

$$V = A + B \frac{1 + \alpha t}{1 + \epsilon t} \quad (3.63)$$

dove  $A, B$  indicano due costanti,  $\alpha$  il coefficiente di dilatazione dei gas e  $\epsilon$  il coefficiente termico della costante capillare. Per il mercurio, si ha  $A = 0,95262$ ,  $B = 0,04738$ ,  $\epsilon = 0,00013$ .

Rankine ha introdotto la formula

$$\lg V = -A + BT - \frac{C}{T} \quad (3.64)$$

dove  $T$  è la temperatura assoluta, cioè  $T = 272 + t$ .

## 8. Dilatazione termica e coefficiente termico di pressione dei gas. Teoria

Abbiamo chiamato gas perfetto un gas che seguirebbe rigorosamente le leggi di Boyle e Gay-Lussac; l'equazione di stato, che lega il volume  $v$ , la pressione  $p$  e la temperatura  $t$ , ha ricevuto per questi gas la forma  $pv = RT$ , dove  $T = 1/\alpha + t$  è la temperatura assoluta,  $\alpha$  il coefficiente di dilatazione termica del gas perfetto. Conserveremo ancora qui questo significato di  $\alpha$ , cioè indichiamo con  $\alpha$  il valore limite, di cui il coefficiente di dilatazione termica  $\alpha_v$  (a pressione costante) e il coefficiente termico di pressione  $\alpha_p$  (a volume costante) si avvicinano tanto più quanto le proprietà dei gas sono più vicine a quelli di un gas perfetto (vedi più avanti).

Ora cambieremo il vecchio significato della lettera  $R$ , e designeremo con essa una grandezza uguale alla vecchia quantità  $R/\alpha$ ; l'equazione di stato di un gas perfetto assume allora la forma

$$pv = R(1 + \alpha t) \quad (3.65)$$

Quando il gas è riscaldato a pressione costante  $p$ , cioè si dilata liberamente, il suo volume  $v$  è una funzione della temperatura; chiameremo allora la grandezza

$$\alpha_v = \frac{1}{v_0} \left( \frac{dv}{dt} \right)_{p=\text{cost}} \quad (3.66)$$



semplicemente *coefficiente di dilatazione del gas alla temperatura  $t$* . Quando il gas è riscaldato a volume costante, la sua pressione  $p$  è una funzione della temperatura; chiameremo in questo caso la grandezza

$$\alpha_p = \frac{1}{p_0} \left( \frac{dp}{dt} \right)_{v=\text{cost}} \quad (3.67)$$

coefficiente termico di pressione del gas alla temperatura  $t$ . Per un gas perfetto si ha,

$$\alpha_v = \alpha_p = \alpha \quad (3.68)$$

Nei gas reali,  $\alpha_v$  e  $\alpha_p$  differiscono tra loro e sono funzioni dello stato del gas, cioè dipendono, ad esempio, da  $p$  e  $t$ .

Per i coefficienti *medi*, non introdurremo designazioni particolari, cioè porremo

$$\begin{cases} v &= v_0 (1 + \alpha_v t) \\ p &= p_0 (1 + \alpha_p t) \end{cases} \quad (3.69)$$

dove  $\alpha_v$  e  $\alpha_p$  sono i coefficienti medi tra  $0^\circ$  e  $t^\circ$ ; è chiaro che questi sono anche funzioni di stato, per esempio funzioni delle grandezze  $p, t$ .

Va ricordato che  $\alpha_v$  (coefficiente di volume) si riferisce a  $p$  costante e  $\alpha_p$  (coefficiente di pressione) a  $v$  costante. È facile fare confusione qui, perché di solito, nello studio della capacità termica dei gas,  $c_v$  è relativo a  $v$  costante,  $c_p$  a  $p$  costante.

In alcuni esperimenti di cui parleremo più avanti, sebbene oggi abbiano solo interesse storico,  $v$  così come  $p$  variavano simultaneamente. I valori compresi tra  $\alpha_v$  e  $\alpha_p$ , così ottenuti, saranno indicati con  $\alpha'$ .

Prima di passare alle misure sperimentali delle grandezze  $\alpha_v$  e  $\alpha_p$ , esamineremo da un punto di vista teorico come esse dipendono da  $v$  e da  $p$ .

Si può facilmente dimostrare che si ha  $\alpha_p \geq \alpha_v$  secondo il verso nel quale il gas si discosta dalla legge di Boyle. Supponiamo che il volume e la pressione siano  $v_0$  e  $p_0$  a  $0^\circ$ ; riscaldiamo il gas fino a  $t^\circ$  a pressione costante  $p_0$ , il volume diventa

$$v = v_0 (1 + \alpha_v t)$$

se si scalda al contrario il gas da  $0^\circ$  a  $t^\circ$  a volume costante  $v_0$ , si ha

$$p = p_0 (1 + \alpha_p t)$$

Otteniamo pertanto a una stessa temperatura  $t$  dapprima le grandezze  $p_0, v$  e poi  $p, v_0$  con  $p > p_0$ . Dalla legge di Boyle,  $pv_0 = p_0v$ ; le due espressioni precedenti danno di conseguenza

$$\frac{pv_0}{p_0v} = \frac{1 + \alpha_p t}{1 + \alpha_v t} \quad (3.70)$$

Per tutti i gas, tranne l'idrogeno, il prodotto della pressione per il volume diminuisce al crescere della pressione, cioè si ha  $pv_0 < p_0v$ ; per  $H$ , al contrario,  $pv_0 > p_0v$ . Ne segue che per tutti i gas, tranne l'idrogeno, si ha  $\alpha_p < \alpha_v$ ; per l'idrogeno,  $\alpha_p > \alpha_v$ .

È molto interessante cercare quali indicazioni sulle proprietà delle grandezze  $\alpha_p, \alpha_v$  danno le equazioni di stato dei gas reali, che sono state proposte al posto della formula (61). Tra queste equazioni, il primo posto spetta all'equazione di Van der Waals:

$$\left( p + \frac{a}{v^2} \right) (v - b) = R(1 + \alpha t) \quad (3.71)$$

Qui  $a, b, R, \alpha$  sono numeri costanti:  $a$  dipende dalle forze che agiscono tra le molecole del gas,  $b$  dal volume occupato da queste molecole (dalle loro sfere di attività molecolare);  $R$  è una

costante che differisce a seconda del gas,  $\alpha$  una costante uguale per tutti i gas ed è uguale al coefficiente di dilatazione di un gas perfetto. Per  $a = b = 0$ , la formula (67) cambia nella (61). Ciò premesso, cerchiamo di determinare  $\alpha_p, \alpha_v$ , per un gas la cui equazione di stato ha la forma (67).

Supponendo che  $v_0$  e  $p_0$  si riferiscono a  $0^\circ$ , la (67) dà

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v_0 - b) = R \quad (3.72)$$

In un riscaldamento fino a  $t^\circ$ , la pressione cresce fino a  $p$ , rimanendo il volume  $v_0$ ; la (67) dà in questo caso

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v_0 - b) = R(1 + \alpha t) \quad (3.73)$$

Ma se si scalda il gas fino a  $t^\circ$  a pressione costante  $p_0$ ,  $v_0$  si cambia in  $v$  e la (67) assume la forma

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = R(1 + \alpha t) \quad (3.74)$$

Le grandezze cercate sono

$$\alpha_p = \frac{p-p_0}{p_0 t} \quad \alpha_v = \frac{v-v_0}{v_0 t}$$

Dividendo la (69) con la (68), si ottiene

$$p + \frac{a}{v_0^2} = \left(p_0 + \frac{a}{v_0^2}\right)(1 + \alpha t)$$

da cui si ricava

$$\alpha_p = \left(1 + \frac{a}{p_0 v_0^2}\right) \alpha \quad (3.75)$$

Nel secondo termine, si può porre  $p_0 v_0 = R$ , quando  $p_0$  non è molto grande; si ha allora

$$\alpha_p = \left(1 + \frac{a p_0}{R^2}\right) \alpha \quad (3.76)$$

Dividendo la (70) con la (68), e portando  $p_0$  al denominatore, viene

$$\left(1 + \frac{a}{p_0 v^2}\right)(v - b) = \left(1 + \frac{a}{p_0 v_0^2}\right)(v_0 - b)(1 + \alpha t)$$

Sviluppiamo le parentesi, semplifichiamo e riconduciamo i termini simili a uno stesso denominatore, otteniamo

$$v + \frac{av_0}{p_0 v v_0} - \frac{bav_0^2}{p_0 v^2 v_0^2} = v_0 + \frac{av}{p_0 v v_0} - \frac{bav^2}{p_0 v^2 v_0^2} + \alpha t v_0 \left(1 + \frac{a}{p_0 v_0^2}\right) \left(1 - \frac{b}{v_0}\right)$$

Facendo passare i tre termini del secondo nel primo e mettendo  $(v - v_0)$  in fattori, si ottiene, per il coefficiente  $\alpha_v$  cercato, la formula complicata:

$$\begin{cases} \alpha_v &= \frac{M}{N} \alpha \\ o & \\ M &= \left(1 + \frac{a}{p_0 v_0^2}\right) \left(1 - \frac{b}{v_0}\right) \\ N &= 1 - \frac{a}{p_0 v_0 v} \left(1 - b \frac{v+v_0}{v v_0}\right) \end{cases} \quad (3.77)$$

Se si pone  $v = v_0(1 + \alpha t)$  in  $N$  e si trascura l'ultimo termine, si ha

$$N = 1 - \frac{a}{p_0 v_0^2 (1 + \alpha t)} \quad (3.78)$$

Trascurando tutti i termini, nei quali entra il prodotto  $ab$ , e dividendo  $M$  per  $N$ , si ottiene l'espressione approssimata

$$\alpha_v = \left[ 1 + \frac{a}{p_0 v_0^2} \left( 1 + \frac{1}{1 + \alpha_v t} \right) - \frac{b}{v_0} \right] \alpha \quad (3.79)$$

Se confrontiamo questa formula con la (71), vediamo che

$$\alpha_v = \alpha_p + \left[ \frac{a}{p_0 v_0^2 (1 + \alpha t)} - \frac{b}{v_0} \right] \alpha \quad (3.80)$$

Le formule (72), (75) e (76) portano a tutta una serie di deduzioni, che confronteremo in seguito con i risultati sperimentali.

Per  $a = b = 0$ , si ha  $\alpha_v = \alpha_p = \alpha$ , come deve essere.

Quando  $a = 0$  e  $b > 0$ , si ha

$$\begin{cases} \alpha_p = \alpha \\ \alpha_v = \left( 1 - \frac{b}{v_0} \right) \alpha \\ \alpha_v < \alpha_p \end{cases} \quad (3.81)$$

Per  $a = 0$ , si ha, si veda la (67)

$$pv = R(1 + \alpha t) + bp$$

cioè il prodotto  $pv$  cresce contemporaneamente alla pressione.

1. Quando  $a = 0$ , il prodotto  $pv$  cresce contemporaneamente alla pressione; si ha  $\alpha_p = \alpha$  e  $\alpha_v < \alpha_p$ ;  $\alpha_p$  è una quantità costante;  $\alpha_v$  diminuisce all'aumentare della pressione ( $v_0$  decrescente). Per l'idrogeno, si può porre  $a = 0$ ; per questo gas,  $pv$  aumenta contemporaneamente alla pressione; secondo la formula di Van der Waals, ci si deve quindi aspettare che, per l'idrogeno,  $\alpha_p = \text{cost}$ ,  $\alpha_v < \alpha_p$  e che  $\alpha_v$  decresca, all'aumentare della pressione.

Supponiamo ora di avere  $b = 0$  e  $\alpha > 0$  per un dato gas; si ha allora

$$\begin{cases} \alpha_p = \left( 1 + \frac{a}{p_0 v_0^2} \right) \alpha \\ \alpha_v = \alpha_p + \frac{a}{p_0 v_0^2 (1 + \alpha_v t)} \alpha \\ \alpha_v > \alpha_p > \alpha \end{cases} \quad (3.82)$$

La formula (67) dà

$$pv = R(1 + \alpha t) - \frac{a}{v}$$

e mostra che il prodotto  $pv$  decresce quando la pressione cresce ( $v$  decrescente).

2. Se  $b = 0$ ,  $pv$  diminuisce al crescere della pressione; le grandezze  $\alpha_v, \alpha_p$  soddisfano le disuguaglianze  $\alpha_v > \alpha_p > \alpha$ .

Nel caso in cui  $\alpha > 0$  e  $b > 0$ , si ottengono i seguenti risultati: la grandezza  $\alpha_p$  è del tutto indipendente da  $b$ , e, purché  $a$  non sia nullo,  $\alpha_p$  deve, come mostrano la (71) e la (72), crescere con la pressione ed è più grande di  $\alpha$ .

3. Per tutti i gas, ad eccezione dell'idrogeno ( $a = 0$ ), si ha  $\alpha_p > \alpha$ ; inoltre, per tutti i gas,  $\alpha_p$  cresce con la pressione.

La temperatura  $t$  non entra nell'espressione di  $\alpha_p$ , purché non dipenda dalla temperatura, ciò che indicherebbe che la formula di Van der Waals non è completa.

4. Il coefficiente  $\alpha_p$  è, per tutti i gas, indipendente dalla temperatura  $t$ , purché la quantità  $a$  non dipenda da quest'ultima.

La formula (75) mostra che  $\alpha_v$  diminuisce quando  $t$  aumenta e quando si ha contemporaneamente  $a > 0$ .

5. Il coefficiente  $\alpha_v$  diminuisce per tutti i gas, tranne l'idrogeno ( $a = 0$ ), quando la temperatura cresce. Per l'idrogeno,  $\alpha_v$  è indipendente dalla temperatura.

In generale, la quantità  $\alpha_v$  dipende da  $p$  in modo molto complesso; per l'idrogeno ( $a = 0$ ),  $\alpha_v$  diminuisce all'aumentare della pressione, vedi (77). Per pressioni non molto elevate, dove si può applicare la (75) e dove l'influenza della grandezza  $a$  è maggiore di quella di  $b$ , la grandezza  $\alpha_v$  deve aumentare contemporaneamente alla pressione, cioè quando  $v_0$  diminuisce. È tuttavia facile vedere che alle alte pressioni, il coefficiente  $\alpha_v$  deve diminuire, quando  $p$  aumenta. Si consideri, infatti, la formula esatta (73). Si può scrivere  $M$  nella forma:

$$M = \left(1 + \frac{ap_0}{(p_0v_0)^2}\right) \left(1 - \frac{bp_0}{p_0v_0}\right) = (1 + Ap_0)(1 - Bp_0)$$

Questa quantità raggiunge il suo massimo per  $A > B$ , e inizia a decrescere per un certo valore di  $p_0$ . Se si pone, per semplificare,  $v = v_0$ , si ha

$$N = 1 - \frac{ap_0}{(p_0v_0)^2} \left(1 - \frac{2bp_0}{p_0v_0}\right) = 1 - Ap_0(1 - 2Bp_0)$$

Questa grandezza ha un minimo e inizia a crescere per un certo valore di  $p_0$ . È chiaro, da quanto detto, che ci si deve attendere che per una certa pressione  $p_0$ ,  $\alpha_v$  inizia a diminuire.

6. Per l'idrogeno,  $\alpha_v$  diminuisce all'aumentare della pressione; per gli altri gas,  $\alpha_v$  probabilmente aumenta per basse pressioni; ma la pressione crescente  $\alpha_v$  inizia necessariamente a diminuire da una certa pressione.

Si possono così riassumere tutti i risultati che seguono dalla formula di Van der Waals:

I. Per l'idrogeno,  $\alpha_p = \alpha = \text{cost}$ ,  $\alpha_v < \alpha_p$ , indipendente da  $t$  e diminuisce al crescere di  $p$ .

II. Per tutti i gas, eccetto l'idrogeno,  $\alpha_v > \alpha_p > \alpha$ ;  $\alpha_p$  è indipendente da  $t$  (se  $a$  non ne dipende) e aumenta contemporaneamente a  $p$ ;  $\alpha_v$  diminuisce, quando  $t$  aumenta; la pressione crescente,  $\alpha_v$  aumenta per pressioni non elevate, se  $a$  è grande rispetto a  $b$ , ma diminuisce comunque ad alte pressioni.

Alcuni fisici (Andrews, Amagat) hanno considerato coefficienti leggermente diversi da  $\alpha_v$  e  $\alpha_p$  che abbiamo appena considerato, che sono determinati dalle formule (65), nelle quali  $v_0$  e  $p_0$  si riferiscono sempre a  $0^\circ$ . Supponiamo che a  $t_1^\circ$  il volume e la pressione siano  $v_1$  e  $p_1$ , che il volume  $v_1$  diventi  $v_2$  quando si riscaldi fino a  $t_2^\circ$  a pressione costante  $p_1$ , e che la pressione  $p_1$  divenga  $p_2$  a  $v_1$  costante. I nuovi coefficienti  $\alpha'_v$  e  $\alpha'_p$  sono quindi determinati dalle seguenti equazioni:

$$\begin{cases} v_2 = v_1 [1 + \alpha'_v (t_2 - t_1)] \\ p_2 = p_1 [1 + \alpha'_p (t_2 - t_1)] \end{cases} \quad (3.83)$$

Si può facilmente trovare l'espressione di  $\alpha'_p$  mediante la (67); indicando il volume costante con  $v$  (senza indice), questa formula dà

$$\begin{cases} \left(p_1 + \frac{a}{v^2}\right) (v - b) = R(1 + \alpha t_1) \\ \left(p_2 + \frac{a}{v^2}\right) (v - b) = R(1 + \alpha t_2) \end{cases}$$

Se si divide la seconda uguaglianza per la prima, si ottiene, mediante la seconda uguaglianza della (79)

$$\alpha'_p = \left(1 + \frac{a}{p_1 v^2}\right) \frac{\alpha}{1 + \alpha t_1} \quad (3.84)$$

Per  $t_1 = 0$ , questa formula diviene la (71).

Dobbiamo alla Leduc (1898) uno studio molto dettagliato dei diversi coefficienti di dilatazione e di pressione e delle relazioni che esistono tra essi.

Vedremo più avanti che alcuni esperimenti, in particolare sulla  $CO^2$ , portano a risultati incompatibili con la formula di Van der Waals. Abbiamo già accennato alla formula di Clausius, che può essere considerata una generalizzazione di quella di Van der Waals. Se introduciamo la temperatura assoluta  $T = 1/\alpha + t$  e se sostituiamo  $\alpha R$  con  $R$ , la formula di Van der Waals può essere messa nella forma

$$p = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2}$$

Clausius ammette che la quantità  $a$  è inversamente proporzionale a  $T$  e sostituisce  $v^2$  con  $(v + c)^2$ , di modo che si ottiene la formula

$$p = \frac{RT}{v - b} - \frac{d}{T(v + c)^2} \quad (3.85)$$

che contiene, oltre a  $R$ , tre costanti  $b, c, d$ .

In seguito, Clausius si è soffermato sull'equazione di stato

$$\frac{p}{RT} = \frac{1}{v - b} - \frac{AT^{-n} - B}{(v + c)^2} \quad (3.86)$$

che contiene, oltre a  $R$ , cinque costanti  $b, c, n, A, B$ .

Surrau ha proposto, per la  $CO^2$ , l'equazione di stato

$$p = \frac{RT}{v - b} - \frac{KE^{-T}}{(v + c)^2} \quad (3.87)$$

con quattro costanti  $b, c, K, E$ .

Ci limiteremo a stabilire l'espressione di  $\alpha_p$ , che risulta dalla prima equazione di Clausius (81). Esas dà, indicando il volume costante con  $v_0$ ,

$$p_0 = \frac{RT_0}{v_0 - b} - \frac{d}{T_0(v_0 + c)^2}$$

$$p_0 = \frac{RT}{v_0 - b} - \frac{d}{T(v_0 + c)^2}$$

Sottraendo la prima uguaglianza dalla seconda, ponendo  $T - T_0 = t$  e dividendo per  $p_0 t$ , si ha

$$\alpha_p = \frac{p - p_0}{p_0 t} = \frac{R}{p_0(v_0 - b)} + \frac{d}{p_0 T_0(v_0 + c)^2} \cdot \frac{1}{T} \quad (3.88)$$

La formula di Clausius porta a questo risultato che  $\alpha_p$  diminuisce all'aumentare della temperatura  $T$ .

È chiaro che la stessa conseguenza segue dalla formula (71), se si ammette, con Clausius, che la quantità  $a$  è inversamente proporzionale a  $T$ .

Queste equazioni sono lontane dal rappresentare, sull'intero intervallo di pressioni e temperature, i dati sperimentali. Amagat (1899) ha dato una formula, purtroppo complicata e i cui coefficienti sono stati calcolati solo per l'acido carbonico, che rappresenta l'intera gamma di questo gas (1000 atmosfere e  $260^\circ$ ), stato gassoso, stato liquido e curva di saturazione. Questa formula è la seguente:

$$\left\{ p + \frac{v - \left[ a + m(v - b) + \frac{c}{v - b} \right] T}{k^{2,85} - \alpha + n\sqrt{(v - \beta)^2 + d^2}} \right\} v = RT$$

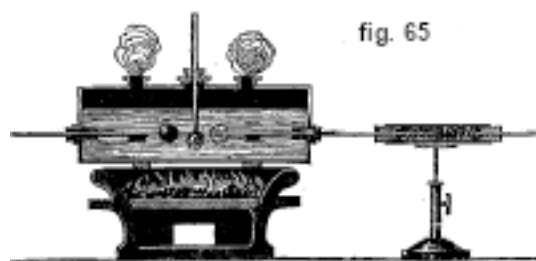
## 9. Dilatazione termica e coefficiente termico di pressione dei gas.

### Esperimenti

Le prime misure precise del coefficiente di dilatazione  $\alpha_v$  di un gas furono fatte da Gay-Lussac. Riempì una boccia di vetro munita di tubo graduato (fig. 65) con gas secco da studiare, separato dall'aria esterna da una goccia di mercurio. La posizione di questo indice è stata osservata quando la boccia e il tubo fino alla goccia di mercurio erano dapprima immersi nel ghiaccio fondente, poi nell'acqua bollente; la temperatura di quest'ultimo è stata misurata per mezzo di due termometri. Si conoscevano il volume della boccia e le divisioni del tubo. Gli esperimenti di Gay-Lussac hanno dato

$$\alpha_v = 0,00375$$

per tutti i gas, nonché per i vapori (etere); quest'ultimo risultato non è nemmeno approssimativamente esatto, come era già stato dimostrato dagli esperimenti di Flaugergues, il quale trovò che l'aria umida si espande più di quella secca. Dalton ha trovato quasi lo stesso valore di Gay-Lussac,  $\alpha_v = 0,00373$ ; Dulong e Petit hanno inoltre verificato indirettamente il valore (85), con i loro esperimenti sulla dilatazione del mercurio.



In realtà, il valore (85) è troppo grande, come ha mostrato per la prima volta Rudberg (1837). Magnus (1842) indicò la fonte dell'errore negli esperimenti di Gay-Lussac; deriva dal fatto che l'indice di mercurio non costituisce una chiusura ermetica per il gas studiato; a seconda che vi sia un eccesso di pressione all'interno o all'esterno, una parte del gas deve fuoriuscire all'esterno tra il mercurio e la parete del tubo, oppure una certa quantità di aria esterna deve entrare nello strumento.

Rudberg ha fatto i suoi esperimenti secondo due metodi. Il primo dà una certa grandezza  $\alpha'$  tra  $\alpha_v$  e  $\alpha_p$ ; faremo conoscere più avanti questo metodo, nella forma datagli da Regnault. Il secondo metodo di Rudberg fornisce la grandezza  $\alpha_p$ ; il suo dispositivo è identico al termometro a gas (Regnault). Il dispositivo di Rudberg si differenzia da quello di Regnault per la sua costruzione più semplice; Rudberg, inoltre, non ha introdotto alcuna correzione per il volume d'aria contenuto nel tubo, che unisce il serbatoio al manometro. Nella formula esatta (1-9), i due termini tra parentesi non sono stati considerati da Rudberg. Il serbatoio è stato prima posto nel ghiaccio fondente, poi dentro il vapore d'acqua bollente, di modo che era nota la temperatura indicata con  $x$  nell'uguaglianza (1-9). Designando questa temperatura con  $t$ , e facendo  $v = 0$  e dividendo per  $V$ , si ottiene, invece della (1-9),

$$H(1 + \alpha_p t) = H_1(1 + \gamma t)$$

da cui si ricava  $\alpha_p$ . Rudberg ha trovato, con i due metodi, lo stesso valore per  $\alpha'$  e  $\alpha_p$ ,

$$\alpha' = \alpha_p = 0,003646$$

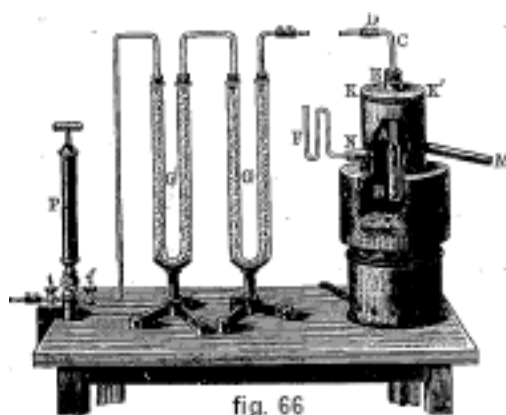
invece del valore 0,00375 ottenuto da Gay-Lussac.

Magnus ha effettuato misure con il secondo metodo di Rudberg e ha trovato

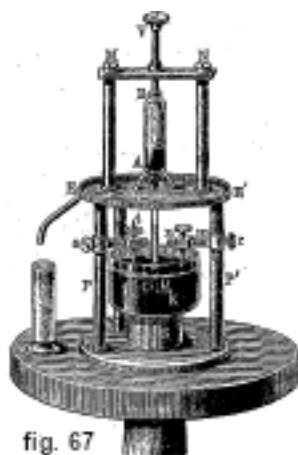
$$\alpha_p = 0,003668$$

Veniamo ora ai classici lavori di Regnault sulla dilatazione dei gas. Regnault ha determinato i coefficienti che ci interessano con tre metodi, ma poi ne ha modificati due, in modo che si tratta effettivamente di cinque serie di osservazioni, eseguite secondo metodi diversi.

**METODO I,A.** - È identico al primo metodo di Rudberg e dà una certa grandezza media  $\alpha'$ , possedendo il gas nei due stati confrontati  $v$  e  $p$  diversi. Il principio di questo metodo è facilmente comprensibile con l'aiuto delle figure 66 e 67. Il serbatoio cilindrico AB (sferico con Rudberg) è dotato di un tubo capillare curvato ad angolo retto e terminante in D. Il serbatoio era dapprima portato nel vapore bollente, che si formava nello strumento. Il tubo AC era collegato ai tubi essiccanti G e G', riempiti con pietra pomice imbevuta di acido solforico concentrato; P rappresenta la pompa. Per seccare il serbatoio e riempirlo di gas secco, Regnault ha creato il vuoto, ha fatto entrare l'aria e, dopo aver ripetuto questa operazione fino a trenta volte, ha riempito lentamente il serbatoio di gas fresco. Dopo circa mezz'ora dall'ultimo riempimento, il tubo di giunzione in D è stato rimosso e l'apertura D del tubo ACD è stata chiusa mediante una fiamma ossidrica; in questo momento si annotava la pressione barometrica H e la corrispondente temperatura  $t$  del vapore acqueo bollente.



Il dispositivo è stato quindi estratto dal forno e capovolto; la sua estremità CD è stata immersa nel mercurio (fig. 67) ed è stata fissata utilizzando il telaio MNQQ' alla piattaforma EE' con la vite V. L'estremità D chiusa alla lampada del tubo era incurvata sotto il mercurio e il serbatoio AB circondato da neve e ghiaccio fondente, posto sulla piattaforma EE'; il gas si contraeva e il mercurio saliva. Dopo un'ora si chiudeva l'apertura D mediante un cucchiaino K contenente cera e fissato a  $mn$ , e si annotava la pressione barometrica  $H'$ . Il ghiaccio era poi rimosso e si misurava con un catetometro l'altezza  $h$  della colonna di mercurio nell'apparato. A tale scopo si utilizzava l'asta  $t$ , il cui punto inferiore era portato a contatto con la superficie del mercurio. La lunghezza dell'asta era nota, tanto che bastava misurare la distanza verticale tra il punto superiore e il livello del mercurio in AB. La pressione sotto la quale il gas a  $0^\circ$ , era quindi  $H' - h$ , essenzialmente diverso da  $H$ .



Il dispositivo era pesato con mercurio il peso  $P'$  che vi era entrato; il coefficiente di dilatazione  $\gamma$  del vetro era infine determinato con il metodo noto, e si doveva anche determinare il peso  $P$  di mercurio che riempie l'intero dispositivo a  $0^\circ$ . Sia  $\delta$  la densità del mercurio a  $0^\circ$ ; abbiamo dapprima il gas con

il volume  $\frac{P}{\delta} (1 + \gamma t)$  la pressione  $H$  la temperatura  $t^\circ$

poi lo stesso gas con

il volume  $\frac{P-P'}{\delta}$  la pressione  $H' - h$  la temperatura  $0^\circ$

Indichiamo in questo caso il coefficiente di dilatazione con  $\alpha'$ ; si ottiene

$$\frac{P(1 + \gamma t)}{\delta(1 + \alpha' t)} H = \frac{P - P'}{\delta} (H' - h)$$

o

$$1 + \alpha' t = \frac{P(1 + \gamma t) H}{(P - P')(H' - h)} \quad (3.89)$$

da cui si ricava  $\alpha'$ .

METODO I, B. - Differiva dal precedente in quanto i volumi del gas a  $0^\circ$  e a  $t^\circ$  differivano poco tra loro. Questo risultato si otteneva prendendo un tubo più lungo, in modo che il mercurio in risalita non raggiungesse il serbatoio sferico. La figura 68 mostra il dispositivo modificato. Il tubo presentava nel suo mezzo una parte allargata, dov'era il livello superiore della colonna di mercurio; era necessario introdurre, nella misura della lunghezza della colonna  $h$ , una correzione relativa alla depressione capillare. La formula è la stessa della (86), ma fornisce un valore che può essere assunto uguale a  $\alpha_p$ .



METODO II, A. - È un miglioramento del secondo metodo di Rusberg. Lo strumento non è altro che il termometro a gas descritto in precedenza e rappresentato dalla figura 1. Le stesse manipolazioni descritte portano alla formula (1-9), dove però  $x$  deve essere sostituita dalla temperatura nota  $T$  del vapore acqueo bollente nel serbatoio M. Si ottiene così la formula

$$\left( V + v \frac{1 + \gamma_1 t}{1 + \alpha_p t} \right) H = \left( V \frac{1 + \gamma T}{1 + \alpha_p T} + v \frac{1 + \gamma_1 t_1}{1 + \alpha_p t_1} \right) H_1 \quad (3.90)$$

Introduciamo la grandezza

$$\sigma = \frac{v}{V} \left( H_1 \frac{1 + \gamma_1 t_1}{1 + \alpha_p t_1} - H \frac{1 + \gamma_1 t}{1 + \alpha_p t} \right)$$



abbiamo, ponendo  $x = T$

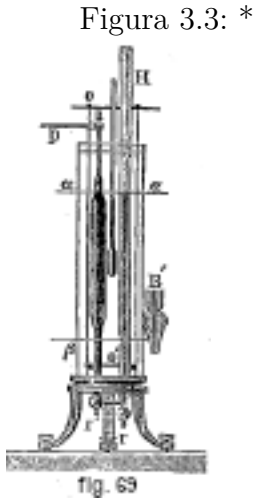
$$\alpha_p = \frac{H_1 (1 + \gamma T) - H - \sigma}{(H - \sigma) T} \quad (3.91)$$

che corrisponde alla formula (1-10).

La grandezza  $\alpha_p$  è contenuta nello stesso  $\sigma$ ; ma, essendo  $\sigma$  piccolo, basta, per calcolarlo, prendere  $\alpha_p = 0,00367$  e poi determinare, mediante la (88), un valore più esatto di tale coefficiente.

METODO II, B. - Non si distingue dal precedente se non per l'uso di un manometro costruito in modo diverso.

METODO III - Fornisce il coefficiente di dilatazione  $\alpha_v$ , il gas dilatandosi a volume costante o quasi costante. Lo strumento impiegato da Regnault differiva da quello descritto precedentemente e mostrato in figura 1, in quanto il manometro era di diversa costruzione. Il tubo  $p$  (fig. 69) collega il serbatoio al manometro, che è immerso nell'acqua: questa viene continuamente agitata mediante l'agitatore  $oo'$  e la sua temperatura viene misurata con un termometro. Il ramo sinistro del manometro presenta un allargamento, provvisto di divisioni e accuratamente calibrate.



Nella parte inferiore dei due rami del manometro ci sono i rubinetti  $r$  e  $r'$ ; una sezione trasversale di quest'ultimo è mostrata separatamente in B'. Permette, a seconda della sua posizione, sia di unire solo tra loro i due rami (canale laterale in alto), di aprire in un solo colpo i due rami (canale a destra) o aprire solo quello di sinistra (a sinistra) o solo quello di destra (in basso). Quando il serbatoio è posto nel ghiaccio fondente, si porta il mercurio nel ramo di sinistra fino al tratto  $\alpha\alpha_1$ ; si prende una quantità di gas tale che la pressione del gas differisce poco dalla pressione atmosferica, in modo che il mercurio si trovi quasi allo stesso livello in entrambi i rami. Sia  $V$  il volume del serbatoio e  $v$  il volume del tubo di giunzione fino alla linea  $\alpha\alpha$ , essendo i due volumi presi a  $0^\circ$ ; sia inoltre  $\gamma$  il coefficiente di dilatazione del vetro del serbatoio e del tubo,  $H$  la pressione del gas a  $0^\circ$ , che differisce poco dalla pressione barometrica, essendo i livelli di mercurio nei due rami quasi alla stessa altezza; sia infine  $t$  la temperatura della parte del tubo al di sopra del tratto  $\alpha\alpha$ . Il gas occupa il volume  $V_0$  a  $0^\circ$  e

$v(1 + \gamma t)$  a  $t^\circ$ . Se tutto il gas si trovasse a  $0^\circ$ , avrebbe un volume

$$V_0 + v \frac{1 + \gamma t}{1 + \alpha_v t}$$

alla pressione  $H$ .

Riscaldando il serbatoio in vapore acqueo bollente fino a una certa temperatura  $T$ , si lascia che il gas si espanda liberamente, facendo defluire il mercurio attraverso i due rami del manometro, in modo che i livelli  $y$  rimangano il più possibile gli stessi. Il gas, espandendosi, raggiunge il ramo sinistro del manometro e infine lo riempie fino a un certo tratto  $\beta$ , all'altezza del quale anche il livello del mercurio si troverà approssimativamente nel ramo destro. Sia  $v'$  il volume del tubo di comunicazione e del ramo sinistro del manometro fino al tratto  $\beta$  a  $0^\circ$ ,  $H'$  la pressione alla quale si trova il gas, che differisce poco dalla pressione barometrica, di conseguenza anche  $H$ . Il gas occupa, nella seconda parte dell'esperienza, il volume  $V_0 (1 + \gamma T)$  a  $T^\circ$  e  $v' (1 + \gamma t_1)$  alla temperatura  $t_1$ ; se la temperatura del gas fosse uguale a  $0^\circ$ , il suo volume sarebbe

$$V_0 \frac{1 + \gamma T}{1 + \alpha_v T} + v' \frac{1 + \gamma t_1}{1 + \alpha_v t_1}$$

alla pressione  $H'$ .

Dalla legge di Boyle, si ha

$$\left(V_0 + v \frac{1 + \gamma t}{1 + \alpha_v t}\right) H = \left(V_0 \frac{1 + \gamma T}{1 + \alpha_v T} + v' \frac{1 + \gamma t_1}{1 + \alpha_v t_1}\right) H'$$

da cui si ricava

$$1 + \alpha_v T = \frac{H' (1 + \gamma T)}{H \left[1 + \frac{v(1+\gamma t)}{V(1+\alpha_v t)}\right] - H' \frac{v'(1+\gamma t_1)}{V(1+\alpha_v t_1)}} \quad (3.92)$$

Si può anche prendere a destra per  $\alpha_v$  dapprima un valore approssimato, per esempio  $\alpha_v = 0,00367$  e calcolare  $\alpha_v$ , quindi sostituire il valore più esatto ottenuto e ripetere il calcolo.

Le cinque serie di esperimenti, effettuati da Regnault seguendo i metodi indicati, hanno dato per l'aria i seguenti risultati:

| Aria         |                        |                      |
|--------------|------------------------|----------------------|
| Metodo I. A  | $\alpha' = 0,0036623$  | $v$ e $p$ cambiano   |
| Metodo I. B  | $\alpha_p = 0,0036633$ | $v$ è quasi costante |
| Metodo II. A | $\alpha_p = 0,0036679$ | $v$ è costante       |
| Metodo II. B | $\alpha_p = 0,0036650$ | $v$ è costante       |
| Metodo III   | $\alpha_v = 0,0036706$ | $p$ è costante       |

Se si prende la media dei tre valori di  $\alpha_p$  si ha, con l'ultimo valore

$$\begin{cases} \alpha_p = 0,0036653 \\ \alpha_v = 0,0036706 \end{cases} \quad (3.93)$$

Regnault ha pure studiato, oltre all'aria, una serie di altri gas e ha ottenuto per  $\alpha_p$  e  $\alpha_v$  i seguenti valori:

| Gas studiato       | Coefficiente termico di pressione<br>( $v = cost$ ) $\alpha_p$ | Coefficiente di dilatazione termica<br>( $p = cost$ ) $\alpha_v$ |
|--------------------|--|--|
| Azoto              | 0,0036682  | — — —  |
| Idrogeno           | 36678  | 0,0036613  |
| Ossido di carbonio | 36667  | 36688  |
| Acido carbonico    | 36896  | 37099  |
| Cianogeno          | 36821  | 38767  |
| Protossido d'azoto | 36763  | 37195  |
| Acido solforoso    | 36696  | 39028  |
| Acido cloridrico   | 36812  | — — —  |
| Aria               | 36653  | 36705  |

Poiché la grandezza  $\alpha_v$  non è stata quasi oggetto di misure dirette dopo Regnault, indicheremo ancora che Richards e Mark (1903) hanno eseguito una misura molto precisa di questa grandezza per  $H^2$ ,  $Az^2$  (impuro) e  $CO^2$ , tra  $0^\circ$  e  $32,383^\circ$ , temperatura costante di trasformazione del solfato di sodio. Essi hanno trovato alle seguenti pressioni  $p$ :

|            | $H^2$    | $Az^2$ impuro | $CO^2$   |
|------------|----------|---------------|----------|
| $p$        | 743 mm   | 745 mm        | 738 mm   |
| $\alpha_v$ | 0,003659 | 0,003660      | 0,003727 |

Considereremo ora maggiormente i risultati ottenuto per  $\alpha_p$ .

Regnault aveva già mostrato con un esperimento dimostrativo che il coefficiente  $\alpha_p$ , non è lo stesso per i diversi gas. Tre tubi  $h, h', t$  (fig. 70) sono uniti insieme. In B e B' i tubi si estendono orizzontalmente (non mostrati) e raggiungono due serbatoi della stessa capacità, contenenti diversi gas in quantità tali che il mercurio in  $hB$  e  $h'B'$  raggiunge la stessa altezza  $oo'$ , quando entrambi i serbatoi sono a  $0^\circ$ . Riscaldando i due serbatoi e versando in  $t$  mercurio sufficiente a riportarlo al livello  $o$  in  $hB$ , il mercurio si mantiene in  $h'B'$  al di sopra o al di sotto di questo livello. Si è rappresentato nella figura il caso in cui dell'aria si trova a destra, dell'acido carbonico a sinistra; quest'ultimo si espande più del primo.

I valori di Regnault mostrano che si ha, per l'idrogeno  $\alpha_p > \alpha_v$ , mentre, per tutti gli altri gas,  $\alpha_v > \alpha_p$ . Abbiamo visto nel paragrafo precedente che queste disuguaglianze sono prevedibili, secondo la formula di Van der Waals. Ciò conferma allo stesso tempo che si può trascurare la costante  $\alpha$  in questa formula, per l'idrogeno.

Jolly ha trovato i valori seguenti di  $\alpha_p$ , servendosi degli strumenti mostrati nelle figure 2 e 3:

|          | $\alpha_p$ |                     | $\alpha_p$ |
|----------|------------|---------------------|------------|
| Idrogeno | 0,0036562  | Ossigeno            | 0,0036743  |
| Azoto    | 36677      | Acido carbonico     | 37060      |
| Aria     | 36695      | Protossido di azoto | 37067      |

Chappuis ha studiato  $H, Az$  e  $CO^2$  con lo strumento descritto nelle figure 6 e 7 e ha trovato:

|          | $\alpha_p$ |
|----------|------------|
| Idrogeno | 0,00366254 |
| Azoto    | 367466     |
| $CO^2$   | 372477     |

W. Hoffman (1898) ha trovato per l'aria il valore seguente della differenza  $\alpha_v - \alpha_p$

$$\alpha_v - \alpha_p = 0,00000589$$

D. I. Mendéléieff ha mostrato che i valori di  $\alpha_p$  trovati per l'aria da Magnus, Regnault e Jolly diventano molto simili, quando viene effettuata la correzione relativa alla misura della gravità per la latitudine geografica del luogo di osservazione e anche un'altra piccola correzione. Si ottengono allora i seguenti valori:

|          | $\alpha_p$ per l'aria |           |
|----------|-----------------------|-----------|
|          | non corretto          | corretto  |
| Magnus   | 0,0036678             | 0,0036700 |
| Regnault | 36650                 | 36694     |
| Jolly    | 36696                 | 36702     |

Regnault ha trovato  $\alpha_p = 0,0036682$  per l'aria, servendosi del dispositivo di Jolly leggermente modificato.

Mediante la formula (71),

$$\alpha_p = \left(1 + \frac{a}{p_0 v_0^2}\right) \alpha$$

Figura 3.4: \*



si può calcolare il coefficiente  $\alpha$  per i gas perfetti. Prendiamo, ad esempio, il valore  $\alpha_p$  per l'azoto; la media dei numeri di Regnault e di Jolly è  $\alpha_p = 0,003668$ . Se si prende, per unità di volume, il volume  $v_0$  di un chilogrammo di gas a  $0^\circ$  e a una pressione di  $1000 \text{ atm}$ , si ottiene, secondo gli esperimenti di Regnault e di Amagat sulla comprimibilità dell'azoto,  $\alpha = 0,00303$ . Misurando la pressione in atmosfere e prendendo per unità di volume quella del gas a  $0^\circ$  e alla pressione di  $760 \text{ mm}$ , si ha  $a = 0,76 \cdot 0,00303 = 0,0023$ . In questo caso, si ha  $p_0 = 1$ ,  $v_0 = 1$  e quindi  $\alpha_p = (1 + a) \alpha$ , da cui si ricava

$$\alpha = \frac{\alpha_p}{1 + a} = \frac{0,003668}{1,0023} = 0,0036609$$

Per l'idrogeno, si deve avere  $\alpha_p = \alpha$ , e infatti la media dei valori di Magnus, Regnault e Jolly è uguale a  $0,003661$ . Ma nuove ricerche hanno dato, per questa importante grandezza, un valore leggermente diverso; abbiamo già accennato a questo proposito alle ricerche di Chappuis. I nuovi valori ottenuti sono:

|                            | $\alpha_p$ per $H^2$ |  |
|----------------------------|----------------------|--|
| Chappuis                   | 0,00366254           | a $0^\circ$ a una pressione di $1000 \text{ mm}$ |
| Kammerling Onnes (1901)    | 0,0036627            | " $1000 \text{ mm}$                              |
| Travers e Jacquerod (1903) | 0,00366255           | " $700 \text{ mm}$                               |
| Travers e Jacquerod (1903) | 0,0036627            | " $500 \text{ mm}$                               |
|                            | per l'elio           |  |
| Travers e Jacquerod (1903) | 0,00366255           | " $700 \text{ mm}$                               |

Notevole è l'accordo tra i risultati di Chappuis e quelli di Travers e Jacquerod per l'idrogeno; allo stesso modo, l'identità dei numeri ottenuti per l'idrogeno e l'elio da questi ultimi scienziati. Essi ritengono che lo stesso numero sia adatto a tutte le pressioni iniziali (a  $0^\circ$ ) inferiori a  $1000 \text{ mm}$ .

Consideriamo ora i risultati delle indagini sperimentali effettuate al fine di determinare come le grandezze  $\alpha_p$  e  $\alpha_v$  dipendano dalla pressione e dalla temperatura. Sono state fornite previsioni teoriche, basate sulle formule di Van der Waals e Clausius.

A. *Relazione tra  $\alpha_p$  o  $\alpha_v$  e la pressione  $p$ .* - Regnault ha studiato come  $\alpha_p$  varia in funzione della pressione iniziale  $p_0$  a  $0^\circ$ . Qui mostriamo alcuni dei suoi valori per l'aria e la  $CO_2$ :

| Aria                                 |               |                                      |               |
|--------------------------------------|---------------|--------------------------------------|---------------|
| Pressione iniziale $p_0$ a $0^\circ$ | $100\alpha_p$ | Pressione iniziale $p_0$ a $0^\circ$ | $100\alpha_p$ |
| 109,72 mm                            | 0,36582       | 760 mm                               | 0,36650       |
| 174,36 mm                            | 0,36513       | 1678,40 mm                           | 0,36760       |
| 266,67 mm                            | 0,36542       | 2144,24 mm                           | 0,36894       |
| 374,67 mm                            | 0,36587       | 3655,56 mm                           | 0,37091       |

| Acido carbonico                      |               |
|--------------------------------------|---------------|
| Pressione iniziale $p_0$ a $0^\circ$ | $100\alpha_p$ |
| 758,47 mm                            | 0,36856       |
| 901,09 mm                            | 0,36943       |
| 1742,73 mm                           | 0,37523       |
| 3589,07 mm                           | 0,38598       |

I valori per l'aria a basse pressioni non sono verosimili; ma, in ogni caso, questi esperimenti mostrano che  $\alpha_p$  aumenta contemporaneamente alla pressione  $p$ , ciò che concorda con la formula (71).

Melander ha studiato  $\alpha_p$  per l'aria,  $CO^2$  e  $H^2$  a pressioni inferiori a quella atmosferica. Ha osservato che, per aria e  $CO^2$ , la grandezza  $\alpha_p$  diminuisce con  $p$ , ma che dopo aver raggiunto un minimo (per l'aria a  $170\text{ mm}$ , per la  $CO^2$  a  $56\text{ mm}$ ), inizia ad aumentare, quando la pressione continua a diminuire. Per  $H^2$ , Melander ha riscontrato una diminuzione continua di  $\alpha_p$ , quando la pressione diminuisce da quella atmosferica fino a  $9,3\text{ mm}$ . Questi risultati devono essere verificati; sono in contraddizione con le nostre conclusioni teoriche ( $\alpha_p = \text{cost}$  per  $H^2$ , e  $\alpha_p$  decrescente con  $p$  per gli altri gas). È possibile che, negli esperimenti di Melander, si sia fatta sentire l'influenza dello strato di gas, aderente alle pareti del serbatoio e rilasciato a poco a poco a basse pressioni. Chappuis ha indicato l'influenza di questo strato. Kaiser ha richiamato l'attenzione sull'influenza della polvere negli esperimenti in cui vengono determinate le quantità  $\alpha_p$  e  $\alpha_v$ ; ogni particella di polvere è circondata da uno strato di gas condensato, che ridiventa libero per riscaldamento.

Regnault ha anche studiato come  $\alpha_v$  varia con la pressione. I primi esperimenti a basse pressioni hanno mostrato  $\alpha_v$  quasi costante per l'idrogeno; si è osservato, per l'aria,  $CO^2$  e  $SO^2$ , che  $\alpha_v$  aumenta con la pressione:

| $CO^2$           |            | $SO^2$          |            |
|------------------|------------|-----------------|------------|
| $p$              | $\alpha_v$ | $p$             | $\alpha_v$ |
| $760\text{ mm}$  | 0,0037099  | $760\text{ mm}$ | 0,0037099  |
| $2520\text{ mm}$ | 0,0038455  | $987\text{ mm}$ | 0,39804    |

Per la misura di  $\alpha_v$  alle pressioni più elevate, Regnault ha utilizzato un metodo speciale. Due recipienti di ottone A e B (fig. 71), i cui volumi sono  $V_1$  e  $V_2$  a  $0^\circ$ , comunicano con un serbatoio V contenente aria compressa.

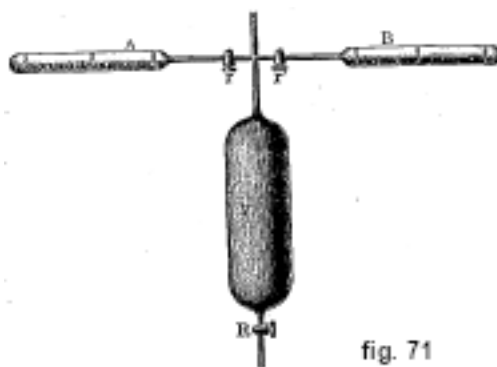


fig. 71

Il recipiente A è posto nel ghiaccio fondente, quello B nel vapore acqueo bollente. Dopo un certo tempo, i rubinetti  $r$  e  $r'$  sono chiusi, i recipienti A e B sono svitati e pesati. Il peso dei recipienti vuoti è noto; si ottengono di conseguenza i pesi  $P_1$  e  $P_2$  del gas, contenuti in A a  $0^\circ$  e in B a  $t^\circ$  (circa  $100^\circ$ ). Indichiamo con  $p$  la pressione comune in A e in B; sia inoltre  $\gamma$  il coefficiente di dilatazione dell'ottone e  $\delta$  il peso di un centimetro cubo di gas a  $0^\circ$  e a  $760\text{ mm}$ . Si ha quindi

$$P_1 = V_1 \delta \frac{p}{760}$$

$$P_2 = V_2 \delta \frac{p}{760} \cdot \frac{1 + \gamma t}{1 + \alpha_v t}$$

da cui si ricava

$$\alpha_v = \left[ \frac{P_1}{P_2} \cdot \frac{V_2}{V_1} (1 + \gamma t) - 1 \right] \frac{1}{t}$$

La pressione  $p$ , ottenuta con la prima equazione, deve essere corretta per tener conto della deviazione del gas dalla legge di Boyle. Regnault ha trovato così:

| Aria            |            | Acido carbonico |            |
|-----------------|------------|-----------------|------------|
| Pressione $p$   | $\alpha_v$ | Pressione $p$   | $\alpha_v$ |
| 3744 <i>mm</i>  | 0,0037242  | 4167 <i>mm</i>  | 0,0039956  |
| 6505 <i>mm</i>  | 37688      | 4333 <i>mm</i>  | 40061      |
| 10335 <i>mm</i> | 37825      | 7115 <i>mm</i>  | 42269      |
| 10879 <i>mm</i> | 37984      | 8545 <i>mm</i>  | 44064      |
| 12833 <i>mm</i> | 37979      | 8784 <i>mm</i>  | 44081      |
| 14248 <i>mm</i> | 38422      | 12271 <i>mm</i> | 48577      |

Questi valori confermano perfettamente che  $\alpha_v$  aumenta con  $p$ , fintanto che  $p$  non è molto grande, come richiesto dalle nostre precedenti considerazioni teoriche.

Passiamo ora ai significativi lavori di Andrews e Amagat, che hanno studiato le quantità  $\alpha_p, \alpha_v$  fino a pressioni molto elevate. Andrews ha determinato  $\alpha_p, \alpha_v$  per l'acido carbonico. Diamo prima i valori di  $\alpha_p$  per diverse pressioni iniziali  $p$  e per diversi aumenti di temperatura da  $0^\circ$  a  $t^\circ$ :

| $p_0$ atmosf. | $t = 6,5^\circ$ |          | $t = 64^\circ$ |            | $t = 100^\circ$ |          |
|---------------|-----------------|----------|----------------|------------|-----------------|----------|
|               | $\alpha_p$      | $\alpha$ | $\alpha_p$     | $\alpha_v$ | $\alpha_p$      | $\alpha$ |
| 16,42         | —               | —        | 0,004754       | 0,01018    | 0,004700        | 0,00965  |
| 21,48         | 0,00537         | 0,01104  | 0,005237       | 0,005138   | 0,005138        | 0,00955  |
| 25,87         | 0,00588         | 0,01080  | 0,005728       | 0,005610   | 0,005610        | 0,00950  |
| 30,37         | —               | —        | 0,006357       | 0,006177   | 0,006177        | 0,00930  |
| 33,53         | 0,00734         | 0,01111  | 0,006973       | 0,006741   | 0,006741        | 0,00931  |

I valori di  $\alpha$  sono calcolati con la formula (71), dove si è posto  $\alpha = 0,00366$ .

Per pressioni maggiori Andrews ha determinato l'aumento di pressione in un innalzamento della temperatura da  $t_1 = 64^\circ$  a  $t_2 100^\circ$  (a  $0^\circ$  il gas si liquefaceva); utilizzò quindi la formula (79), e determinò la grandezza  $\alpha'_p$ , cioè il valore medio del coefficiente compreso tra  $64^\circ$  e  $100^\circ$ , riferito alla pressione a  $64^\circ$ .

| $p_t$ | $\alpha_p$ | $\alpha$ | $p_t$ | $\alpha_p$ | $\alpha$ |
|-------|------------|----------|-------|------------|----------|
| 21,42 | 0,003526   | 0,00999  | 48,40 | 0,004367   | 0,00916  |
| 28,65 | 3718       | 956      | 67,65 | 5392       | 921      |
| 35,29 | 3956       | 968      | 94,27 | 7029       | 783      |
| 42,74 | 4166       | 918      |       |            |          |

I valori di  $a$  sono calcolati mediante la formula (80).

Tutti i valori citati confermano che  $\alpha_p$  cresce con  $p$ .

Diamo di seguito i valori del coefficiente  $\alpha_v$  relativi a  $CO_2$ , in base alle osservazioni di Andrews per diverse pressioni  $p$  (in atmosfere) e diversi incrementi di temperatura da  $0^\circ$  a  $t^\circ$ .

| $p$   | $t = 7,5^\circ$ | $t = 64^\circ$ | $t = 100^\circ$ |
|-------|-----------------|----------------|-----------------|
| 16,42 | 0,004620        | —              | —               |
| 21,48 | 5200            | —              | —               |
| 25,87 | —               | 0,005136       | 0,004994        |
| 30,37 | 6070            | 5533           | 5324            |
| 33,53 | 7000            | 6204           | 5922            |
| 25,87 | 7820            | 6737           | 6369            |
| 30,37 | 8950            | 7429           | 6968            |
| 33,53 | 10970           | 8450           | 7762            |

Per pressioni elevate, Andrews ha determinato la grandezza  $\alpha'_v$  mediante la formula (79) e tra i limiti di temperatura  $t_1 = 64^\circ$  e  $t_2 = 100^\circ$ , cioè o valori medi tra queste temperature riferite al volume a  $64^\circ$ . Ha ottenuto i seguenti valori:

| $p$   | $\alpha'_v$ | $p$   | $\alpha'_v$ | $p$   | $\alpha'_v$ |
|-------|-------------|-------|-------------|-------|-------------|
| 19,09 | 0,003572    | 31,60 | 0,004187    | 64,96 | 0,006512    |
| 20,10 | 3657        | 34,49 | 4266        | 81,11 | 8033        |
| 22,26 | 3808        | 40,54 | 4596        | 106,9 | 13150       |
| 24,81 | 3892        | 40,54 | 4946        | 145,5 | 18220       |
| 27,69 | 4008        | 54,33 | 5535        | 223,0 | 8402        |

Questi numeri mostrano che la grandezza  $\alpha'_v$  cresce con la pressione  $p$ ; ma l'ultimo numero indica che alle pressioni molto alte  $\alpha'_v$  inizia a diminuire. Si vede, confrontando a  $\alpha'_v$  e  $\alpha_p$  per valori identici di  $p$  e  $t$ , che si ha sempre  $\alpha'_v > \alpha_p$ . Tutto ciò concorda pienamente con le conseguenze che abbiamo tratto dalla formula di Van der Waals.

Amagat ha studiato come  $\alpha_v$  variasse in funzione della pressione  $p$ , per aria, O, Az, H,  $CO^2$  ed etilene. Per l'idrogeno,  $\alpha_p$  è costante fino a  $p = 700 atm$ ;  $\alpha_p$  poi diminuisce lentamente fino a  $1800 atm$  e rimane di nuovo costante fino a  $p = 2800 atm$ . Per O, Az,  $CO^2$  ed etilene,  $\alpha_p$  aumenta con  $p$  fino a un certo massimo, a partire dal quale  $\alpha_p$  diminuisce quando la pressione continua ad aumentare. Questa diminuzione si spiega per il fatto che il prodotto  $p_0 v_0$  al denominatore dell'espressione (71) raggiunge un minimo ad una certa pressione elevata. Il massimo di  $\alpha_p$  si ha per la  $CO^2$  a  $155 atm$  e per l'azoto a  $400 atm$  e per l'ossigeno a circa  $600 atm$ .

Amagat ha inoltre determinato  $\alpha_v$  per gli stessi gas. Per l'idrogeno,  $\alpha_v$  diminuisce costantemente, al crescere della pressione, e raggiunge il valore 0,00218 per  $1000 atm$ , tra  $0^\circ$  e  $100^\circ$ . Per gli altri gas si ha prima un aumento con  $p$ , ma poi una diminuzione. Così, ad esempio, per  $CO^2$  tra  $40^\circ$  e  $50^\circ$ , la grandezza  $\alpha'_v$  (relativa al volume a  $40^\circ$ ) raggiunge l'enorme valore 0,07566 per  $p_{40} = 90 atm$ , e poi diminuisce a 0,00191 a  $p_{40} = 1000 atm$ . Questi risultati sono pure in pieno accordo con le nostre deduzioni teoriche.

*B. Relazione inserita  $\alpha_p$  o  $\alpha_v$  e la temperatura  $t$ .* - Le esperienze di Regnault hanno portato alla conclusione che, per l'aria e la  $CO^2$ ,  $\alpha_p$  è indipendente dalla temperatura. Per  $SO^2$ , ha trovato che  $\alpha_p$  diminuisce all'aumentare della temperatura, mentre secondo la formula di Van der Waals  $\alpha_p$  dovrebbe essere indipendente da  $t$ . Van der Waals pensava che questo risultato si poteva spiegare con un rilascio di gas aderente alle pareti del serbatoio, al momento del riscaldamento. Ma le esperienze di Andrews su  $CO^2$  hanno mostrato che  $\alpha_p$  diminuisce sicuramente quando la temperatura cresce. Si ha, per esempio,

|                              |                      |
|------------------------------|----------------------|
| tra $0^\circ$ e $6,5^\circ$  | $\alpha_p = 0,00537$ |
| tra $0^\circ$ e $64^\circ$   | $\alpha_p = 0,00524$ |
| tra $64^\circ$ e $100^\circ$ | $\alpha_p = 0,00497$ |

Questo fatto è in contraddizione con la formula di Van der Waals, ma concorda con la formula di Clausius, il quale ha trovato che gli esperimenti di Andrews danno per  $CO^2$  i seguenti valori delle costanti nella sua formula (81):

$$R = 0,003688 \quad b = 0,000843 \quad d = 2,0935 \quad c = 0,000977$$

di modo che l'equazione di stato dell'acido carbonico è della forma

$$p = \frac{0,003688T}{v - 0,000843} - \frac{2,0935}{T(v + 0,000977)^2}$$

Chappuis ha pure riconosciuto che  $\alpha_p$  decresce per Az e  $CO^2$  al crescere della temperatura:

|               | Az         | $CO^2$     |
|---------------|------------|------------|
| tra 0° e 20°  | 0,00367641 | 0,00373275 |
| tra 0° e 40°  | 567        | 3029       |
| tra 0° e 100° | 466        | 2477       |

Questi valori concordano con la formula di Clausius (84). Gli esperimenti di Andrews mostrano che  $\alpha_v$  diminuisce all'aumentare della temperatura, il che concorda ancora con le nostre conclusioni. Gli esperimenti di Amagat su  $CO^2$  e  $SO^2$  alla pressione di un'atmosfera portano allo stesso risultato; essi danno per  $\alpha_p$ :

|               | Az       | $CO^2$               |
|---------------|----------|----------------------|
| da 10° e 60°  | 0,003904 | da 0° e 50° 0,003714 |
| da 10° e 150° | 3832     | da 0° e 150° 3706    |
| da 10° e 250° | 3798     | da 0° e 250° 3703    |

Witkowski ha studiato  $\alpha_v$  per l'aria fino a una temperatura molto bassa ( $-145^\circ$ ) e a pressioni diverse. Ha trovato che, in accordo con quanto sopra,  $\alpha_v$  aumenta anche alle basse temperature quando la temperatura diminuisce. Citiamo alcuni dei valori forniti da Witkowski per  $\alpha_v \cdot 10^5$ :

| p atm. | 100° | 16° | -35°,0 | -78°,5 | -103°,5 | -130° | -140° | -145°     |
|--------|------|-----|--------|--------|---------|-------|-------|-----------|
| 15     | 379  | 382 | —      | —      | —       | —     | 420   | 427       |
| 25     | 388  | 392 | —      | 411    | 422     | 443   | 463   | 479       |
| 30     | 392  | 398 | —      | 420    | 434     | 462   | 492   | 519       |
| 40     | 402  | 408 | —      | 438    | 461     | 508   | 632   | (p. = 29) |
| 50     | 410  | 419 | 430    | 457    | 487     | 569   | —     | —         |
| 80     | 431  | 446 | 467    | 512    | 557     | 607   | —     | —         |
| 100    | 441  | 458 | 489    | 537    | 579     | —     | —     | —         |
| 120    | 449  | 465 | 501    | 550    | 577     | —     | —     | —         |
| 130    | —    | 468 | —      | 551    | 571     | —     | —     | —         |



Baly e Ramsay hanno trovato che  $\alpha_v$  decresce per  $H^2$ , quando la pressione diminuisce, mentre cresce per  $O^2$ ; a una pressione di  $1,4\text{ mm}$ , si ottiene  $\alpha_v = 1/233$  per l'ossigeno, e, al di sotto di  $0,7\text{ mm}$ ,  $\alpha_v$  sembra ancora aumentare. Per  $Az^2$ , si ha  $\alpha_v = 1/304$  tra  $5\text{ mm}$  e  $1\text{ mm}$  di pressione, cioè un valore inferiore a quello normale  $1/273$ .

Jacquero e Perrot (1904-1905) hanno determinato, per  $Az^2$ ,  $O^2$ , aria, CO e  $CO^2$  il valore medio di  $\alpha_p$  tra  $0^\circ$  e la temperatura di fusione dell'oro, che hanno trovato uguale a  $1067,4^\circ$ . I loro risultati sono mostrati nella tabella seguente:

| Sostanza           | Valore medio di $\alpha_p$<br>tra $0^\circ$ e $1067,4^\circ$ | Pressione iniziale a<br>$0^\circ$ |
|--------------------|--|-----------------------------------|
| Azoto              | 200 – 230 <i>mm</i>  | 0,0036643                         |
| Ossigeno           | 180 – 230  | 0,0036652                         |
| Aria               | 230  | 0,0036663                         |
| Ossido di carbonio | 230  | 0,0036638                         |
|                    | 240  | 0,0036756                         |
| $CO^2$             | 240  | 0,0036713                         |



# 4 Capacità termica

## 1. Introduzione

Il calore è una forma di energia e come tale è quantitativamente invariabile; ma può originarsi nella trasformazione di altre forme di energia, e inversamente scomparire come calore, per assumere nuove forme di energia. Il calore che così appare o scompare, come quello che passa da un corpo all'altro o da una parte di un dato corpo ad un'altra parte dello stesso corpo, rappresenta una grandezza fisica che si può confrontare quantitativamente a un'altra grandezza della stessa specie; si realizza così la possibilità di misurare una quantità di calore che si forma, scompare o passa da un corpo a un altro. A tale scopo è necessario scegliere una determinata unità di quantità di calore e stabilire metodi per il confronto di una data quantità di calore con tale unità.

Ci occuperemo di due questioni in questo capitolo: la questione della scelta di un'unità di calore di impiego pratico, e quella delle quantità di calore necessarie per riscaldare corpi diversi da una data temperatura iniziale ad una data temperatura finale, cioè la questione della *capacità termica* dei corpi.

La parte della fisica che si occupa della misura delle grandezze di calore che intervengono nei diversi fenomeni fisici è chiamata *calorimetria*; gli strumenti impiegati a tale scopo sono detti *calorimetri*. Una storia dello sviluppo della calorimetria si troverà nel lavoro di Mach, *Prinzipien der Wärmelehre*, Lipsia, 1896, pp. da 153 a 182.

Le grandezze più importanti che si misurano in calorimetria sono le seguenti:

1. Capacità termica; 2. Calore latente di fusione o solidificazione; 3. Calore latente di vaporizzazione o liquefazione; 4. Calore latente di modifica della struttura molecolare dei corpi solidi, ad esempio nel passaggio dallo zolfo prismatico allo zolfo ottaedrico; 5. Calore di miscelazione di due liquidi, indifferenti tra loro o agenti chimicamente l'uno sull'altro (alcol e acqua); 6. Calore di soluzione o diluizione di soluzioni; 7. Calore liberato o assorbito nelle varie reazioni chimiche, tra gli altri il calore di combustione; 8. Calore derivante da un determinato lavoro; 9. Calore ottenuto per trasformazione di altre forme di energia: energia radiante, energia elettrica (carica, corrente), ecc.

La calorimetria può servire solo a misurare le quantità di calore che scompaiono, compaiono o cambiano sede in determinate condizioni. Non può valutare la fornitura completa di energia termica contenuta in un dato corpo, in determinate condizioni assegnate.

Abbiamo già spiegato tutto ciò che riguarda la terminologia che utilizzeremo. Distingueremo la *capacità termica di un corpo* (ad esempio del calorimetro) dalla *capacità termica della sostanza di questo corpo*, ad esempio rame, acqua, azoto, ecc. Le formule da (27) a (30), Cap. I, determinano la capacità termica media, la capacità termica a una data temperatura, la quantità di calore  $Q$  necessaria per riscaldare un corpo, nonché la relazione che lega la capacità termica  $C$  di un corpo composto ai pesi  $p_i$  delle sue parti costituenti e alle capacità termiche  $c_i$  delle sostanze di cui queste parti sono formate, vedi (30)

$$C = \sum p_i c_i \quad (4.1)$$

Se si assume in origine, senza ulteriori spiegazioni, la capacità termica dell'acqua come unità, si vede che  $\sum p_i c_i$  è uguale al peso dell'acqua, che assorbe per riscaldamento la stessa quantità di calore di un dato corpo composto. È per questo motivo che la grandezza  $C$  è spesso chiamata, molto felicemente, *l'equivalente in acqua* o il *valore in acqua* di un dato corpo.

Se la capacità termica  $c$  di un corpo è una funzione della temperatura alla quale si può dare la forma

$$c = c_0 + at + bt^2 \quad (4.2)$$

la quantità di calore  $Q$ , necessaria per riscaldare un corpo da  $t_1^\circ$  a  $t_2^\circ$ , è

$$Q = \int_{t_1}^{t_2} c dt = c_0(t_2 - t_1) + \frac{a}{2}(t_2^2 - t_1^2) + \frac{b}{3}(t_2^3 - t_1^3) \quad (4.3)$$

La capacità termica media  $c'$  tra le temperature  $t_1^\circ$  e  $t_2^\circ$  è

$$c' = \frac{Q}{t_2 - t_1} = c_0 + \frac{a}{2}(t_2 + t_1) + \frac{b}{3}(t_2^2 + t_2 t_1 + t_1^2) \quad (4.4)$$

e si deduce per la capacità media  $c_t$  tra  $0^\circ$  e  $t^\circ$

$$c_t = c_0 + \frac{1}{2}at + \frac{1}{3}bt^2 \quad (4.5)$$

Per riscaldare un corpo da  $0^\circ$  a  $t^\circ$ , serve una quantità di calore

$$Q_t = c_t t = c_0 t + \frac{1}{2}at^2 + \frac{1}{3}bt^3 \quad (4.6)$$

Si chiama *capacità termica atomica*  $c_A$  di una sostanza la capacità termica della quantità di sostanza che corrisponde al suo peso atomico. Sia  $c$  la capacità termica della sostanza,  $A$  il suo peso atomico; la capacità termica atomica è quindi

$$c_A = Ac \quad (4.7)$$

Analogamente, la grandezza

$$c_\mu = \mu c \quad (4.8)$$

dove  $\mu$  indica il peso molecolare della sostanza, si chiama la *capacità termica molecolare* della sostanza.

Il calore  $Q$  ceduto ad un corpo si divide, in generale, in tre parti. La prima  $Q_1$  viene utilizzata per un lavoro interno; è particolarmente grande alle temperature di fusione o di vaporizzazione e nelle loro vicinanze. La seconda parte  $Q_2$  è spesa nel lavoro esterno, nella dilatazione del corpo sottoposto sulla sua superficie ad una pressione normale uniforme. La terza parte  $Q_3$  serve ad aumentare la temperatura, cioè ad accrescere la forza viva del moto delle molecole e degli atomi.

Clausius propose di chiamare *capacità termica vera* la grandezza misurata dalla quantità di calore, che serve solo ad aumentare di  $1^\circ$  la temperatura di un corpo.

La denominazione capacità termica è dovuta a Irvine, un allievo di Black; Gadoline (d'Abo) introdusse nel 1784 l'espressione *calore specifico*.

Veniamo ora alla questione fondamentale della scelta di un'unità di misura della quantità di calore. L'unità teorica della quantità di calore, che può anche essere chiamata *unità meccanica*, è una quantità di calore equivalente a una unità di lavoro. Nel sistema C.G.S., l'unità di lavoro è l'erg; la quantità di calore, che gli è equivalente, può essere assunta come unità di quantità di calore e si chiama in questo caso *erg*. Un milione di erg formano 1 megaerg,  $10 \text{ megaerg} = 1 \text{ joule}$ .

Non è sempre praticamente possibile misurare il calore con il lavoro equivalente. Dobbiamo quindi scegliere un'unità pratica di calore, che indichiamo con  $q$ . Vedremo che finora, purtroppo, non siamo ancora riusciti a dare alla definizione di questa unità fondamentale tutta la precisione voluta. In passato, quando la misura delle varie grandezze fisiche non aveva ancora raggiunto il grado di accuratezza odierno, ci si poteva accontentare della consueta definizione di unità

pratiche di calore, rispettivamente la grande e la piccola caloria, rispettivamente uguali alle quantità di calore necessarie per aumentare di  $1^\circ$  la temperatura di un chilogrammo o di un grammo di acqua pura. Abbiamo visto che se si prendono  $426\text{ kgm}$  di lavoro come equivalenti a una grande caloria, una piccola caloria è approssimativamente uguale a  $41,6\text{ megaerg}$  e che  $1\text{ joule} = 0,24$  piccola caloria.

Una particolare difficoltà, e di conseguenza anche una certa *indeterminazione* nei risultati sperimentali, deriva dal fatto che non è stata ancora data una definizione precisa della caloria; questa circostanza è che, almeno in parte, *siamo ancora incerti sulla dipendenza che esiste tra la capacità termica dell'acqua e la temperatura*.

Si potrebbe, volendo, fermarsi a una delle definizioni seguenti della caloria:

Una grande caloria è la quantità di calore necessaria per riscaldare  $1\text{ kg}$  di acqua pura

1. da  $0^\circ$  a  $1^\circ$  (Regnault),
- o 2. da  $4^\circ$  a  $5^\circ$  o da  $14,5^\circ$  a  $15,5^\circ$  (Maxwell),
- o 3. da  $15^\circ$  a  $16^\circ$  (le misure calorimetriche sono solitamente eseguite a queste temperature),
- o 4. da  $0^\circ$  a  $100^\circ$ , divisa per 100 (Bunsen, Schuller, Wartha).

Potremmo ancora definire la caloria, prendendola uguale ad un determinato numero di joule, ad esempio  $4,2\text{ joule}$ , e quindi determinare la temperatura dell'acqua a cui corrisponde quella caloria, cioè la temperatura alla quale  $1\text{ g}$  di acqua si riscalda di  $1^\circ$ . Una proposta di questo tipo è stata effettivamente fatta e per molto tempo è sembrata molto pratica. Vedremo perché è stato necessario rinunciarvi.

La proposta di Richards (1901) di scegliere le unità, in modo che il prodotto della capacità termica per la differenza di temperatura sia uguale a una quantità di calore in joule, trovò scarso successo. Bisognerebbe a tale scopo o contare la temperatura in gradi uguali a  $10/42^\circ\text{C}$  circa, o scegliere, come unità di capacità termica, quella di un corpo per il quale  $1\text{ joule}$  eleverebbe la sua temperatura di  $1^\circ$ . Per esempio,  $1\text{ g}$  di Mg a  $-50^\circ$ , o  $1\text{ g}$  di Al a  $+290^\circ$ , o  $1\text{ g}$  di una lega di Mg con il 5,5% di Zn alla temperatura ordinaria.

Lasciando dapprima da parte l'esame dei metodi impiegati per la misura della capacità termica di diversi corpi, ci occuperemo della questione, fondamentale in calorimetria, della *capacità termica dell'acqua*.

## 2. Capacità termica dell'acqua

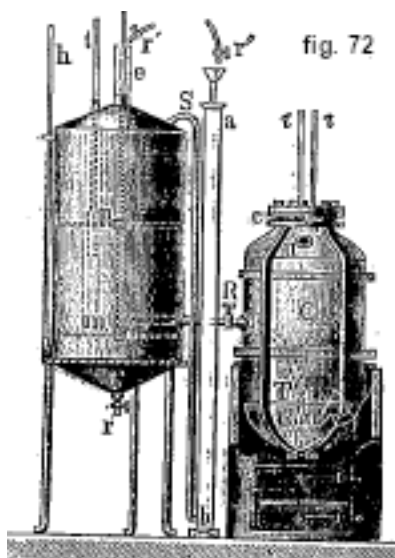
Attualmente possediamo un numero elevato di lavori relativi alla dipendenza tra la capacità termica  $c$  dell'acqua e la temperatura; tuttavia la questione non può ancora considerarsi definitivamente risolta, a causa del disaccordo tra i risultati di questa ricerca.

De Luc, Flaugergues e Ube sono stati i primi ad osservare che  $c$  diminuisce all'aumentare di  $t$ . Successivamente F. Neumann dedusse dalle sue osservazioni che, al contrario,  $c$  aumenta con  $t$ , e che la capacità termica media tra  $27^\circ$  e  $100^\circ$  è 1,0127, assumendo  $c = 1$  per  $t = 27^\circ$ .

Le prime misure estese della grandezza  $c$  furono effettuate da Regnault; i suoi esperimenti arrivarono fino a  $190^\circ$ . Impiegò il metodo delle mescolanze; sebbene i dettagli relativi a questo metodo debbano essere esposti solo nel seguito, descriveremo tuttavia qui l'apparato di Regnault, il cui principio è del resto indicato in Fisica Elementare.

Il dispositivo di Regnault è costituito da un calorimetro *re* (fig. 72) e da un recipiente C con pareti spesse, in cui l'acqua viene riscaldata a temperature molto elevate. Nel calorimetro c'è un agitatore *mn* e il serbatoio di un termometro *t*; il calorimetro termina superiormente in un tubo *e* munito di scala graduata. Sono note la capacità del calorimetro fino alla divisione zero in *e*, così come la capacità delle divisioni del tubo. La temperatura dell'acqua in C si misura con i termometri  $\tau, \tau$ ; il tubo T con rubinetto R mette in comunicazione il vaso C con il calorimetro; attraversa la parete *ab*, percorsa costantemente da un getto d'acqua ad una determinata temperatura, per impedire il riscaldamento diretto del calorimetro da parte del

recipiente C. Il rubinetto  $r$  serve per il flusso d'acqua del calorimetro. L'esperimento è condotto come segue: il calorimetro è riempito d'acqua fino a un determinato livello; è quindi nota la quantità di acqua in peso; una certa quantità di acqua viene quindi fatta scorrere attraverso il rubinetto  $r$  e pesata; se ne deduce il peso restante dell'acqua rimasta nel calorimetro. Si chiude quindi il rubinetto  $R$  e si immette una quantità di acqua calda sufficiente a riportare il livello a una divisione qualunque del tubo  $e$ ; allo stesso tempo, l'acqua nel calorimetro viene costantemente agitata. I termometri  $t$  e  $\tau$  indicano le temperature iniziali delle due quantità d'acqua mescolate tra loro e la temperatura finale della mescolanza.



Va da sé che devono essere apportate tutte le correzioni necessarie, di cui parleremo più avanti. Regnault ha dedotto dalle sue osservazioni che la capacità termica  $c$  dell'acqua alla temperatura  $t$  è

$$c = 1 + 0,00004t + 0,0000009t^2$$

La capacità termica media  $c_t$  tra  $0^\circ$  e  $t^\circ$  è quindi, si veda la (2) e la (5),

$$c_t = 1 + 0,00002t + 0,0000003t^2$$

Bosscha ha riscontrato che, se si riferiscono le misure della temperatura di Regnault alle indicazioni del termometro ad aria, i risultati Regnault si possono esprimere con la formula più semplice

$$c = 1 + 0,00022t$$

che dà  $c = 1,022$  a  $100^\circ$  e  $c = 1,044$  a  $200^\circ$ . Sembrerà abbastanza singolare che Veltek abbia affermato che quasi tutti i numeri di Regnault sono calcolati in modo impreciso dagli esperimenti esposti in dettaglio nelle sue memorie, e che, in molti casi, si ottiene una diminuzione della capacità termica, quando la temperatura aumenta, invece di un aumento.

Nel 1870 furono pubblicate quasi contemporaneamente le ricerche di Hirn, Pflaunder e Plattner, e di Jamin e Amaury.

Hirn ha impiegato un metodo che descriveremo più avanti; ha riscontrato una variabilità della grandezza  $c$ , che è 50 volte maggiore di quella osservata da Regnault. Prendendo  $c = 1$ , per  $t = 1^\circ$ , ottenne, per esempio,  $c = 1,050$  per  $t = 9^\circ$ ,  $c = 1,033$  per  $t = 12^\circ$ ,  $c = 1,071$  per  $t = 13,5^\circ$ , ecc. Pflaunder e Plattner hanno osservato un massimo della capacità termica verso  $7^\circ$ . Jamin e Amaury (metodo della corrente elettrica, si veda in seguito) hanno determinato  $c$  tra  $0^\circ$  e  $75^\circ$ ; hanno ottenuto l'espressione

$$c = 1 + 0,00110t + 0,0000012t^2$$

che dà, per esempio,

$$\begin{array}{cccccc} t = 0^\circ & 10^\circ & 50^\circ & 75^\circ & 100^\circ \\ c = 1 & 1,011 & 1,053 & 1,089 & 1,122 \end{array}$$

Questi valori aumentano assai più velocemente di quelli dati da Regnault.

Tra le misure più recenti della grandezza  $c$ , ricorderemo quelle di Münchhausen, Henrichsen, Baumgartner, Gerosa, Rapp, Johansson e M.me Stamo. Citiamo in primo luogo le formule empiriche con le quali questi fisici hanno espresso i risultati delle loro osservazioni:

Münchhausen:  $c = 1 + 0,000425t$ , tra  $17^\circ$  e  $64^\circ$

Henrichsen:  $c = 1 + 0,0003156t + 0,000004045t^2$  tra  $23^\circ$  e  $99^\circ$

Baumgartner:  $c = 1 + 0,0011t + 0,000006t^2$  tra  $0^\circ$  e  $24^\circ$ ; tra  $2^\circ$  e  $5,5^\circ$ , dà un'altra formula più complicata.

M.me Stamo:  $c = 1 + 0,001255t$ .

Di seguito diamo una tabella d'insieme dei risultati di osservazioni per diverse temperature, essendo  $c$  posto dappertutto uguale a 1 per  $0^\circ$

| Observateurs                | 5°       | 10°      | 20°      | 40°      | 60°      | 80°      | 100°     |
|-----------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| REGNAULT. . .               | 1,000 23 | 1,000 49 | 1,001 16 | 1,003 04 | 1,005 64 | 1,008 96 | 1,013 00 |
| BOBSCIA. . .                | 1,001 10 | 1,003 20 | 1,004 40 | 1,008 80 | 1,013 20 | 1,017 60 | 1,022 00 |
| JAMIN et AMAURY             | 1,005 54 | 1,011 12 | 1,022 48 | 1,045 92 | 1,070 32 | 1,095 68 | 1,122 00 |
| BAUMGARTNER. .              | 1,001 54 | 1,003 07 | 1,006 14 | 1,012 28 | 1,018 42 | 1,024 56 | 1,030 70 |
| HENRICHSEN . .              | 1,001 68 | 1,003 56 | 1,007 93 | 1,019 10 | 1,033 49 | 1,051 14 | 1,072 01 |
| MÜNCHHAUSEN. .              | 1,001 51 | 1,003 02 | 1,006 04 | 1,012 08 | 1,018 12 | 1,024 15 | 1,030 19 |
| M <sup>me</sup> STAMO . . . | 1,006 28 | 1,012 55 | 1,025 10 | 1,050 20 | 1,075 30 | 1,100 40 | 1,125 51 |
| GEROSA. . . .               | 1,005 65 | 1,011 60 | 1,034 40 | —        | —        | —        | —        |
| RAPP . . . . .              | 0,971 6  | 0,949 99 | 0,933 5  | 0,957 6  | 0,998 9  | 0,985 2  | 0,840 9  |
| JOHANSSON . .               | 1,000 0  | 1,000 9  | 1,017 0  | 1,039    | —        | —        | —        |

Il confronto di questi numeri mostra quanto le misure di questi vari studiosi differiscano l'una dall'altra. Altre ricerche si devono a Pettinelli, Neesen, Velten e Brüschi. Quest'ultimo ha trovato che  $c$  scende da 1 a 0,998001, quando la temperatura sale da  $0^\circ$  a  $3,4^\circ$ ;  $c$  poi aumenta a 1,000094 a  $12^\circ$  e ridiscende nuovamente a 0,987002 a  $30^\circ$ . Questi risultati non sono stati finora confermati da nessuno.

Velten ha dedotto dalle sue esperienze la formula empirica

$$c = 1 - 0,00146255t + 0,00002380t^2 - 0,0000001072t^3$$

essa presenta un minimo di 0,9734 a  $43,5^\circ$  e un massimo a  $104,5^\circ$ .

Occupiamo ora di un altro gruppo di nuove ricerche fatte da Rowland, Liebig, Bartoli e Stracciati, Griffiths, Dieterici, Ludin, Barnes e Callendar, Schuster e Gannon, e infine Reynolds e Moorby.

Rowland fece una notevole serie di misure dell'equivalente meccanico del calore  $E$ , che considereremo in dettaglio in seguito. Trovò che tale grandezza, equivalente alla quantità di calore necessaria per aumentare di  $1^\circ$  la temperatura di 1 kg di acqua, dipende dalla temperatura dell'acqua stessa. È chiaro che la quantità  $E$  è proporzionale alla capacità termica  $c$ . Egli ha ottenuto, per la grandezza  $E$  espressa in  $kgm$  (e riferita alla latitudine di Baltimora), i valori seguenti dedotti dalle sue esperienze:

$$\begin{array}{cccccc} t = 5^\circ & 10^\circ & 15^\circ & 20^\circ & 25^\circ & 30^\circ \\ E = 429,8 & 428,5 & 427,4 & 426,4 & 425,8 & 425,6 \end{array}$$

Una piccola caloria espressa in *joule* ( $10^7 \text{ erg}$ ) dà:

|                |            |            |            |            |            |            |
|----------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| $t = 14^\circ$ | $16^\circ$ | $18^\circ$ | $20^\circ$ | $22^\circ$ | $24^\circ$ | $25^\circ$ |
| $E = 4,192$    | $4,187$    | $4,183$    | $4,179$    | $4,176$    | $4,174$    | $4,173$    |

Questi numeri mostrano che la quantità  $c$  diminuisce, quando la temperatura aumenta, e raggiunge un minimo intorno ai  $30^\circ$ . Le misure dirette con il metodo delle mescolanze hanno confermato questo risultato e hanno mostrato che tra  $30^\circ$  e  $100^\circ$   $c$  cresce molto lentamente. Se si pone la capacità termica media tra  $0^\circ$  e  $10^\circ$  uguale a 1, la capacità termica media tra  $28^\circ$  e  $100^\circ$  è uguale a 0,9933. I risultati di Rowland sono stati confermati sul suo dispositivo, da Liebig. I valori pubblicati da Rowland, in parte sopra indicati, sono stati oggetto di correzioni da parte di Day, Pernet e infine Waldner e Mallory. Day, così come Waldner e Mallory, hanno più o meno direttamente confrontato i termometri impiegati da Rowland con il termometro ad azoto dell'Ufficio Internazionale di Pesi e Misure. La tabella seguente confronta i numeri originari con quelli corretti.

| Temperature | Valori di Rowland [Joule] | Calcolati da Day secondo la scala $h$ dell'idrogeno di Parigi [Joule] | Calcolati da Day secondo la scala a azoto di Parigi [Joule] | Calcolati da Waldner e Mallory secondo la scala a azoto di Parigi [Joule] |
|-------------|---------------------------|---|---|---|
| $5^\circ$   | 4,212                     | —   | —   | —   |
| 10          | 4,200                     | 4,196   | 4,194   | 4,195   |
| 15          | 4,189                     | 4,188   | 4,186   | 4,187   |
| 20          | 4,179                     | 4,181   | 4,180   | 4,181   |
| 25          | 4,173                     | 4,176   | 4,176   | 4,176   |
| 30          | 4,171                     | 4,174   | 4,174   | 4,175   |
| 35          | 4,173                     | 4,175   | 4,175   | 4,177   |

Tra  $15^\circ$  e  $25^\circ$  i valori corretti si possono esprimere con la formula

$$c_t = c_{15} [1 - 0,00026 (t - 15)]$$

Se si pone  $c_{15} = 1$ , si ottengono i valori seguenti:

| Temperature                   | Rowland    | Corretti da |            |
|-------------------------------|------------|-------------|------------|
|                               |            | Pernet      | Day        |
| $5^\circ$                     | 1,0056     | —           | —          |
| 10                            | 1,0026     | 4,196       | 4,194      |
| 15                            | 1,0000     | 4,188       | 4,186      |
| 20                            | 0,9977     | 4,181       | 4,180      |
| 25                            | 0,9963     | 4,176       | 4,176      |
| 30                            | 0,9958     | 4,174       | 4,174      |
| 35                            | 0,9963     | 4,175       | 4,175      |
| Temperatura del minimo di $c$ |            |             |            |
|                               | $29^\circ$ | $28^\circ$  | $32^\circ$ |

Bartoli e Stracciati hanno effettuato misure molto accurate della grandezza  $c$  tra  $0^\circ$  e  $30^\circ$ . Prendendo  $c = 1$  a  $15^\circ$ , hanno trovato che  $c = a - bt - dt^2 + et^3 - ft^4$ , dove  $a = 1,00688$ ,  $b = 556 \cdot 10^{-6}$ ,  $d = 615 \cdot 10^{-8}$ ,  $e = 1015 \cdot 10^{-9}$ ,  $f = 13 \cdot 10^{-9}$ . Questi numeri danno un minimo per  $c$  intorno a  $20^\circ$ .



Griffiths (metodo elettrico, si veda in seguito) ha dedotto dalle sue misure della grandezza  $E$  che tra  $15^\circ$  e  $25^\circ$ ,  $c = 10,000266(t - 15^\circ)$ , se si pone  $c = 1$  a  $15^\circ$ . Dall'introduzione di diverse correzioni, Griffiths ha trovato infine i valori seguenti di  $E$ :

$$\begin{array}{ccc} 15^\circ & 20^\circ & 25^\circ \\ 4,198 & 4,192 & 4,187 \text{ joule} \end{array}$$

Ames, nel suo rapporto al Congresso del 1900, ha dato i valori

$$4,190 \quad 4,184 \quad 4,179 \text{ joule}$$

apportando ancora ulteriori correzioni.

Dieterici ha trovato, mediante misure analoghe, che  $c$  presenta un minimo uguale a 0,972 verso  $30^\circ$  (prendendo  $c = 1$  a  $10^\circ$ ) e cresce poi fino a 1,0306 a  $100^\circ$ . La capacità termica media tra  $0^\circ$  e  $100^\circ$  è uguale a 1,0045.

Ludin è stato portato alla formula

$$c = 1 - 0,0007667t + 0,0000196t^2 - 0,000000116t^3$$

che presenta il minimo a  $0,9914$  a  $25^\circ$ , poi  $c = 1$  a  $62^\circ$ , il massimo  $c = 1,0053$  a  $85^\circ$  e infine  $c = 1,0033$  a  $100^\circ$ . Più tardi (1896) Ludin ha apportato ancora qualche correzione ai suoi calcoli e ha trovato che la capacità termica media tra  $0^\circ$  e  $100^\circ$  è uguale alla capacità termica tra  $0^\circ$  e  $1^\circ$ .

Nel 1899 apparve un'opera di Callendar e Barnes che instaurava una corrente d'acqua in un tubo stretto; lungo l'asse del lubrificante era teso un filo, percorso da una corrente elettrica. La quantità di calore ceduta nel filo poteva essere calcolata molto esattamente; il riscaldamento dell'acqua era misurato con una coppia termoelettrica e si poteva così dedurre la capacità termica dell'acqua. Callendar e Barnes hanno trovato da  $0^\circ$  a  $60^\circ$

$$c = 0,9982 + 0,0000045(t - 40)^2$$

cioè un minimo a  $40^\circ$ . Più tardi Barnes, così come Callendar, hanno pubblicato altri studi e apportato ai loro risultati diverse correzioni. Così, per esempio, Barnes ha dato una formula indicante un minimo a  $37,5^\circ$ :

$$c = 0,99733 + 0,0000035(37,5 - t)^2 \pm 0,00000010(37,5 - t)^3$$

Da  $5^\circ$  a  $37,5^\circ$  bisogna prendere il segno  $+$  e da  $37,5^\circ$  a  $55^\circ$  il segno  $-$ ;  $c$  è preso uguale a 1 per  $t = 16^\circ$ . Al di sopra di  $55^\circ$ , la formula è

$$c = 0,99850 + 0,000120(t - 55) + 0,00000025(t - 55)^2$$

Schuster e Gannon hanno determinato  $E$  per la caloria di  $19,1^\circ$  e hanno trovato  $E = 4,1905 \text{ joule}$ . Ma Ames ha indicato che erano necessarie varie correzioni e ha trovato che il valore precedente doveva essere cambiato in  $E = 4,185 \text{ joule}$ .

Dieterici (1904) pubblicò un interessante studio sulla capacità termica dell'acqua tra  $100^\circ$  e  $300^\circ$ . Utilizzò il calorimetro a ghiaccio di Bunsen (vedi § 4) e riscaldò l'acqua in un tubo di quarzo, che poi riscaldava vuoto alla stessa temperatura per dedurre il calore ceduto al tubo. Assumendo la caloria media tra  $0^\circ$  e  $100^\circ$  uguale a uno, ottenne, per il calore specifico medio  $c_m$  dell'acqua tra  $0^\circ$  e  $t^\circ$  e per il calore specifico  $c_t$ , a  $t^\circ$ , le seguenti espressioni, valide tra  $35^\circ$  e  $300^\circ$ .

$$\begin{aligned} c_m &= 0,99827 - 0,00005184t + 0,0006912t^2 \\ c_t &= 0,99827 - 0,00010368t + 0,0000020736t^2 \end{aligned}$$

Queste espressioni danno i valori:

| $t$  | $c_m$  | $c_t$  | $t$  | $c_m$  | $c_t$  |
|------|--------|--------|------|--------|--------|
| 100° | 1,0000 | 1,0086 | 220° | 1,0203 | 1,0758 |
| 140  | 1,0046 | 1,0244 | 260  | 1,0315 | 1,1115 |
| 180  | 1,0113 | 1,0468 | 300  | 1,0449 | 1,1538 |

Abbiamo fatto conoscere le ricerche più importanti sulla capacità termica dell'acqua, e la questione, che ora sorge, è sapere quali sono i risultati positivi e precisi che ne conseguono. Nel 1900 e nel 1901 furono pubblicate quattro memorie aventi come scopo quello di stabilire questi risultati secondo le migliori ricerche. Queste memorie sono le seguenti: relazione di Warburg sull'unità di quantità di calore, Lipsia, 1900; relazione di Ames e di Griffiths al Congresso Internazionale di Fisica, Parigi, 1900; infine, nell'opera *The thermal measurement of energy*, Cambridge, 1904, Griffiths ha riunito, dopo averle integrate, quattro relazioni presentate a Leeds.

Si tratta principalmente di risolvere i seguenti problemi:

I. *Qual è il valore dell'equivalente meccanico di una qualsiasi data caloria?* Questa domanda ora sembra risolta per la caloria di 15° (termometro a idrogeno). Ames, Griffiths e Warburg ottengono, come risultato delle migliori ricerche fatte finora,

$$E_{15} = 4,188 \text{ joule}$$

dove l'ultimo decimale può variare di una sola unità.

II. *Come varia la capacità termica  $c$  dell'acqua, nell'intervallo particolarmente importante compreso tra 10° e 25°?* - Anche questa domanda può considerarsi risolta. Griffiths fornisce, nella tabella seguente, i risultati delle migliori ricerche:

| Tempé-<br>tures | BARTOLI<br>et<br>STRACCIATI | LUDIN  | ROWLAND | GRIFFITHS | CALENDAR<br>et<br>BARNES |
|-----------------|-----------------------------|--------|---------|-----------|--------------------------|
| 10°             | 1,0018                      | 1,0010 | 1,0019  | —         | 1,0021                   |
| 11              | 13                          | 08     | 14      | —         | 16                       |
| 12              | 09                          | 06     | 10      | —         | 11                       |
| 13              | 05                          | 04     | 07      | 1,0006    | 07                       |
| 14              | 02                          | 02     | 03      | 03        | 03                       |
| 15              | 1,0000                      | 1,0000 | 1,0000  | 1,0000    | 1,0000                   |
| 16              | 0,9998                      | 0,9998 | 0,9996  | 0,9997    | 0,9997                   |
| 17              | 97                          | 97     | 93      | 94        | 94                       |
| 18              | 96                          | 96     | 90      | 91        | 90                       |
| 19              | 95                          | 95     | 86      | 88        | 88                       |
| 20              | 94                          | 94     | 83      | 85        | 85                       |
| 21              | 93                          | 93     | 81      | 82        | 83                       |
| 22              | 93                          | 93     | 79      | 79        | 80                       |
| 23              | 94                          | 92     | 76      | 76        | 77                       |
| 24              | 95                          | 92     | 74      | 73        | 75                       |
| 25              | 97                          | 93     | 72      | 70        | 74                       |
| 30              | 1,0010                      | 0,9996 | 0,9967  | —         | 0,9969                   |
| 35              | —                           | 1,0003 | 0,9969  | —         | 0,9967                   |

L'accordo tra i numeri delle ultime tre colonne è particolarmente notevole, perché va tenuto conto che la ricerca corrispondente è stata condotta secondo tre metodi totalmente diversi.

Warburg, che ha considerato solo le prime quattro ricerche, assume come valore medio:

$$c = 1,0016 \quad 10^\circ \quad 15^\circ \quad 20^\circ$$

e pone, tra  $+10^\circ$  e  $+20^\circ$ :

$$c = 1 - 2,7 \cdot 10^{-4} (t - 15) + 10^{-5} (t - 15)^2$$

III. *Come varia la capacità termica  $c$  dell'acqua tra  $0^\circ$  e  $100^\circ$ ?* Qui si aggiungono problemi particolari: a quale temperatura  $c$  raggiunge il suo minimo, e qual è il valore della capacità termica media dell'acqua tra  $0^\circ$  e  $100^\circ$ ? Nessuna risposta soddisfacente è stata finora data alla domanda principale; i valori di  $c$  ottenuti da diversi scienziati ad alte temperature differiscono notevolmente tra loro. Se si pone  $c_0 = 1$ , si ha ad esempio:

$$\text{Velten } c_{100} = 0,0946 \quad \text{Dieterich } c_{100} = 1,0306$$

La differenza raggiunge il  $4\frac{1}{2}\%$ . Le ricerche di Callendar e di Barnes hanno dato per  $E$  i valori seguenti (ricondotti da Griffiths al termometro a idrogeno):

|    | [Joule] |     | [Joule] |              | [Joule] |
|----|---------|-----|---------|--------------|---------|
| 5° | 4,2130  | 40° | 4,1769  | 75°          | 4,1912  |
| 10 | 4,199   | 45  | 4,1776  | 80           | 4,1946  |
| 15 | 4,1912  | 50  | 4,1785  | 85           | 4,1979  |
| 20 | 4,1851  | 55  | 4,1806  | 90           | 4,2014  |
| 25 | 4,1805  | 60  | 4,1828  | 95           | 4,2050  |
| 30 | 4,1780  | 65  | 4,1854  | Media 4,1887 |         |
| 35 | 4,1774  | 70  | 4,1881  |              |         |

La temperatura  $t$  alla quale  $c$  raggiunge il suo minimo è, come sempre in questi casi, molto incerta. Abbiamo visto sopra che, dai valori di Rowland,  $t$  era vicino a  $30^\circ$ . Callendar e Barnes ottennero prima  $t = 40^\circ$ , mentre successivamente Barnes trovò  $t = 37,5^\circ$ .

Warburg ha dato, per il rapporto tra la capacità termica media  $c_{0-100}$  dell'acqua tra  $0^\circ$  e  $100^\circ$  e il valore di  $c_{15}$  a  $15^\circ$ , i valori seguenti:

|                                      |                             |
|--------------------------------------|-----------------------------|
| Dalle esperienze di Ludin            | $c_{0-100}/c_{15} = 1,0052$ |
| Dalle esperienze di Dieterici        | $c_{0-100}/c_{15} = 1,0103$ |
| Dalle esperienze di Joly e Griffiths | $c_{0-100}/c_{15} = 0,9957$ |

Reynolds e Moorby hanno dato, come valore medio tra  $0^\circ$  e  $100^\circ$ ,  $E = 4,1833 \text{ joule}$ . Se si ammette il valore di Rowland per  $E$  a  $15^\circ$ , si ottiene

$$\frac{c_{0-100}}{c_{15}} = 0,9988$$

Behn (1905) ha dedotto dal calcolo delle sue esperienze

$$\frac{c_{0-100}}{c_{15}} = 0,9997$$

Griffiths, introducendo una correzione, ha trovato  $E = 4,1836 \text{ joule}$  e

$$\frac{c_{0-100}}{c_{15}} = 1,008$$

Egli ha ottenuto, dai numeri di Callendar e Barnes, il valore medio  $E = 4,1854 \text{ joule}$ . Lo stesso Barnes ha trovato che  $c_{0-100} = c_{16}$ . Sembra quindi che si possa affermare che la capacità termica media  $c_{0-100}$  dell'acqua tra  $0^\circ$  e  $100^\circ$  è equivalente a  $4,184 \text{ joule}$ , con un errore che non supera lo  $0,05\%$  e che  $c_{0-100}$  è approssimativamente uguale a  $c_{16}$ .

IV. *Quale grandezza va presa come unità di calore e quale nomenclatura si deve adottare in calorimetria?* - Griffiths (1896) ha in primo luogo avanzato le seguenti proposte:

1. *L'unità meccanica di calore è il joule =  $10^7 \text{ erg}$*  - Questa determinazione è evidentemente puramente teorica.

2. *L'unità termometrica di calore è pari a  $4,2 \text{ joule}$ .*

3. *La quantità di calore, che innalza la temperatura di un grammo d'acqua da  $9^\circ$  a  $10^{1/2}$ , è uguale all'unità termometrica di calore.*

Egli ha proposto inoltre di designare con il nome di *terme* la quantità di calore che innalza di  $1^\circ$  la temperatura di  $1 \text{ g}$  di acqua; il *terme* è quindi una funzione della temperatura. Un *terme* normale determinato deve essere chiamato *rowland*. Da quanto detto sopra, un *rowland* sarebbe uguale al *terme* di  $10^\circ$ .

Ma Griffiths (1901) successivamente modificò sostanzialmente le sue proposizioni 2 e 3. Le sue ultime ricerche, sopra menzionate, lo portarono al risultato che  $4,2 \text{ joule}$  corrispondono al

terme di  $7,5^\circ$ ; questa temperatura non ha importanza pratica, poiché è troppo bassa. Inoltre si è discostato dal numero tondo 4,2 e ha posto, invece delle 2 e 3, le seguenti nuove proposizioni:

2. *L'unità termometrica di calore è la quantità di calore, che innalza la temperatura di 1 grammo d'acqua da  $17^\circ$  a  $18^\circ$ , secondo la scala a idrogeno di Parigi.*

3. *Questa unità di calore è pari a 4,184 joule.*

4. *La stessa unità di calore corrisponde alla capacità termica media dell'acqua compresa tra  $0^\circ$  e  $100^\circ$ .*

Griffiths non impiega più la denominazione rowland, benché appaia molto comodo conservare contemporaneamente i termini terme e rowland (terme di  $17^\circ$ ).

La capacità termica  $c$  dell'acqua al di sotto di  $0^\circ$  è stata studiata prima da Tommasini e Cardani, e poi da Marinetti; i primi sono scesi fino a  $-10^\circ$ , e l'ultimo fino a  $-6^\circ$ . Queste ricerche hanno mostrato che al di sotto di  $0^\circ$ ,  $c$  aumenta quando la temperatura  $t$  diminuisce. I numeri di Marinetti presentano un accordo soddisfacente con la formula empirica di Bartoli e Stracciati;  $c$  cresce approssimativamente di 0,0005 per un abbassamento di  $1^\circ$  della temperatura  $t$  ( $c = 1$ , per  $t = 0$ ); per  $t = -6,2$ , si ha  $c = 1,0032$ . Più recentemente Barnes e Cooke (1902) hanno determinato  $c$  fino a  $-5,5^\circ$ ; hanno trovato che la curva, che rappresenta  $c = f(t)$  tra  $0^\circ$  e  $100^\circ$ , prosegue regolarmente al di sotto di  $0^\circ$ . Per  $t = -5^\circ$ , hanno ottenuto  $c = 1,0159$ , ponendo  $c_{16} = 1$ .

La capacità termica  $c$ , che abbiamo finora considerato, rappresenta, per i corpi solidi e liquidi, la capacità termica a pressione costante; essa corrisponde alla grandezza  $c_p$  per i gas, effettuando le misure di  $c$  a pressione atmosferica, che è pressoché costante. Il calcolo della capacità termica  $c_v$  a volume costante si effettua, per i corpi solidi e liquidi, con l'ausilio di una formula teorica, che verrà stabilita in seguito. Per completare la nostra discussione sul tema della capacità termica dell'acqua citeremo ancora i valori di  $c_v$  per l'acqua, secondo i calcoli di Bartoli e Stracciati; si è posto qui come prima  $c = 1$  (più esattamente  $c_p = 1$ ) a  $15^\circ$ ,

|                  |           |            |            |            |            |            |            |
|------------------|-----------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| $t = 0^\circ$    | $5^\circ$ | $10^\circ$ | $15^\circ$ | $20^\circ$ | $25^\circ$ | $30^\circ$ | $35^\circ$ |
| $c_v = 1,000592$ | $1,00380$ | $1,00046$  | $0,99683$  | $0,99320$  | $0,98984$  | $0,98697$  | $0,98490$  |

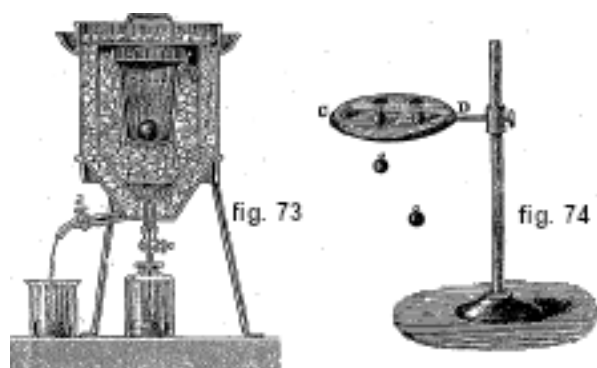
A  $40^\circ$  si ha evidentemente  $c_v = c_p$ ; a tutte le altre temperature, si ha  $c_v < c_p$ , come mostra il confronto tra questi valori e quelli che ottenuti in precedenza.

### 3. Metodo di Lavoisier e di Laplace

Inizieremo l'esposizione dei metodi impiegati per la determinazione del potere calorifico dei vari corpi, studiando prima i metodi che si applicano ai corpi solidi e ai liquidi.

Il metodo di fusione del ghiaccio, utilizzato da Lavoisier e Laplace, è basato sulla misura del calore ceduto da un corpo che si raffredda, per mezzo della quantità di ghiaccio fuso (a  $0^\circ$ ) da questo calore. Lo strumento di Lavoisier e Laplace è costituito da tre recipienti metallici, posti uno dentro l'altro (fig. 73). Nel recipiente interno  $c$ , costituito da una rete metallica, si trova il corpo da studiare alla temperatura  $t$ ; indichiamo con  $c$  la capacità termica cercata dal corpo. L'intervallo  $b$  tra questo recipiente e il successivo è riempito di ghiaccio tritato, così come l'intervallo  $a$  e i coperchi dei due recipienti interni. Il guscio esterno di ghiaccio ha lo scopo di impedire al calore esterno di penetrare nel dispositivo. L'acqua, che si forma dalla fusione del ghiaccio e che scorre attraverso  $e$ , è pesata. Sia  $p$  il suo peso; il calore latente di fusione del ghiaccio è 80; abbiamo quindi  $ct = 80p$ .

Dividendo  $c$  per il peso del corpo, si ottiene la capacità termica della sostanza di cui è composto il corpo, se è omogeneo. Il ghiaccio in  $b$  deve essere preventivamente saturato con acqua, ma ciò non compensa l'acqua che rimane negli interstizi formati dai pezzi di ghiaccio; così questo metodo non può dare risultati esatti, e presenta poco più che un interesse storico.



Dobbiamo a Tyndall un ingegnoso esperimento, che mostra le differenze di capacità termica di diverse sostanze: mettiamo su una lastra di cera CD (fig. 74) sferette di uguale peso, formate da metalli diversi e riscaldate alla stessa temperatura. La cera si scioglie sotto le sfere; la sfera di ferro attraversa la lastra di cera e cade prima delle altre; è seguita poco dopo dalla sfera di rame; la sfera di stagno esce in parte dalla faccia inferiore della ciambella di cera, ma non cade; infine, le sfere di bismuto e piombo affondano meno delle altre nella cera, essendo la loro capacità termica inferiore. Si può obiettare a questo esperimento che le sfere, avendo volumi disuguali, fondono quantità di cera disuguali per la stessa depressione. Per questo D. Latschinow ha sostituito le sfere solide con sfere cave, essendo i raggi delle cavità interne scelti in modo che tutte le sfere abbiano lo stesso raggio esterno e lo stesso peso.

#### 4. Metodo del calorimetro a ghiaccio di Hermann e Bunsen

Anche questo metodo si basa sulla misura della quantità di ghiaccio sciolto dal calore, che il corpo in studio cede raffreddandosi dalla temperatura iniziale nota  $t^\circ$  fino a  $0^\circ$ . La quantità di ghiaccio sciolto non viene, tuttavia, misurata mediante pesatura dell'acqua di fusione, ma determinando la diminuzione di volume che accompagna la fusione del ghiaccio. Questa diminuzione di volume  $v$  può essere determinata con due metodi: volumetricamente in modo diretto, oppure pesando il mercurio che riempie il vuoto  $v$  (metodo di Schuller e Wartha).

Quando 1 grammo di ghiaccio fonde a  $0^\circ$ , si ha una diminuzione di volume di 0,09070 cc; il ghiaccio assorbe contemporaneamente 80,025 piccole calorie. Ne consegue che la diminuzione  $w$  di volume dovuta ad una piccola caloria è

$$w = \frac{0,09070}{80,025} = 0,0011334 \text{ cm}^3$$

Se è stata osservata una diminuzione di volume  $v$ , il numero  $Q$  di piccole calorie cedute dal corpo è uguale a  $v/w$ ; si ha d'altra parte  $Q = c_t t$ , dove  $c_t$  indica la capacità termica media del corpo tra  $0^\circ$  e  $t^\circ$ . L'uguaglianza  $c_t t = v/w$  dà

$$c_t = \frac{v}{wt} = \frac{v}{0,0011334t} = \frac{882,304v}{t} \quad (4.9)$$

Qui  $v$  deve essere espresso in centimetri cubi. Dividendo  $c_t$  per il peso del corpo (in grammi), si ottiene la capacità termica media della sostanza, quando il corpo è omogeneo. Se si determina il peso  $P$  del mercurio che riempie il volume  $v$ , si ha  $P = v\delta$ , dove  $\delta$  indica la densità del mercurio. Ad una piccola caloria corrisponde il peso  $p = w\delta$ , cioè

$$p = 0,01544 \text{ gr}$$

di mercurio, prendendo come piccola caloria 0,01 della quantità di calore che innalza la temperatura di 1 grammo di acqua da  $0^\circ$  a  $100^\circ$ . Si ha evidentemente  $Q = P/p = c_t t$ , da

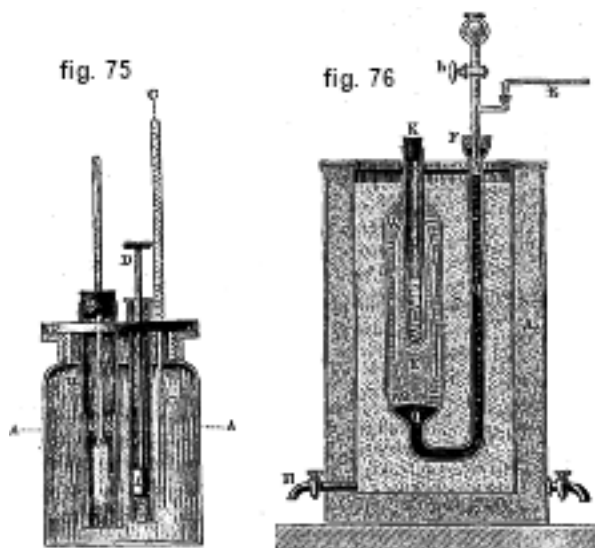
cui

$$c_t = \frac{P}{pt} = \frac{P}{0,01544t} \quad (4.10)$$

Se invece del corpo da studiare si prende prima dell'acqua, la grandezza  $p$  può essere determinata direttamente in anticipo. Bunsen prese  $p = 0,01541 \text{ mg}$ , mentre Velten (1884) trovò  $p = 0,01547$ . Warburg ritiene, tuttavia, che il valore di Schuller e Wartha sopra indicato sia preferibile. Dieterici (1905) ha utilizzato il valore particolarmente grande  $p = 0,015491$ .

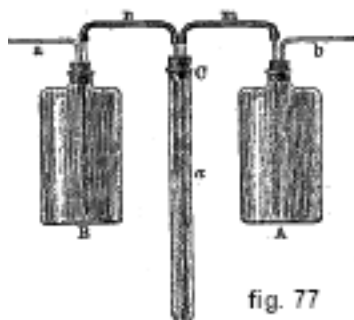
L'idea del calorimetro a ghiaccio si deve allo scienziato moscovita Hermann, che descrisse nel 1834, in un lavoro: *Sulla proporzione in cui il calore è legato agli elementi chimici*, lo strumento rappresentato dalla figura 75. Ricaviamo le indicazioni che seguono, sul lavoro di Hermann, il disegno e la descrizione del suo strumento, dal lavoro di W. F. Louguinine, *Descrizione di diversi metodi per la determinazione del calore di combustione di composti organici*, Mosca, 1894, pagina 73 (in russo).

Lo strumento di Hermann è costituito dal recipiente di vetro AA (fig. 75), il cui coperchio è percorso dal cilindro di ottone a pareti sottili BB, da un tubo provvisto di pistone DD, e dal tubo graduato e calibrato CC. Il recipiente AA è completamente riempito con una miscela di ghiaccio e acqua. Il corpo da studiare viene preventivamente riscaldato nel recipiente EE fino alla temperatura indicata dal termometro, e quindi introdotto rapidamente nel recipiente BB, come mostrato in figura. Il pistone DD serve a portare, prima dell'inizio dell'esperimento, l'acqua in CC fino alla divisione zero, in alto. Quando il corpo da studiare si raffredda fino a  $0^\circ$ , una parte del ghiaccio in AA fonde e la corrispondente diminuzione  $v$  del volume si manifesta con l'abbassamento del livello dell'acqua nel tubo CC.



Nel 1847, Herschell che ignorava il lavoro di Hermann, ha indicato un metodo analogo per la misura della capacità termica, e infine, nel 1870, Bunsen ha costruito il suo calorimetro a ghiaccio, che è rappresentato in figura 76 in una delle forme più recenti. Si compone del serbatoio in vetro WW, che comunica con il tubo QQF; il serbatoio WW è riempito di acqua pura, il tubo QQ di mercurio, che riempie anche FhR. Nel serbatoio WW, al quale è saldato lungo il suo contorno, penetra nel tubo PJ aperto in alto e chiuso da un tappo K. Il tubo orizzontale R, mostrato solo in parte in figura, è dotato di una scala graduata e molto accuratamente calibrato. Si può, mediante la valvola h, aggiungere mercurio, e così si porta quest'ultimo, prima dell'esperimento, fino alla divisione zero del tubo R, cioè fino al punto che si trova in prossimità dell'estremità destra. L'intero strumento è posto nel recipiente S, che è riempito con neve pura o con una miscela di acqua e ghiaccio. Il recipiente S si trova in un secondo recipiente A, contenente corpi che sono cattivi conduttori di calore o ghiaccio tritato.

Prima di tutto, una parte dell'acqua in WW deve essere trasformata in ghiaccio. A questo scopo è sufficiente versare un po' di alcol nel tubo PJ, quindi introdurre una provetta contenente una miscela di  $CaCl^2$  e neve. Dopo qualche tempo, si forma una massa di ghiaccio  $E$ ; si toglie allora la provetta e si secca il tubo PJ mediante della carta assorbente. Si può procedere anche in modo diverso e far passare per un certo tempo in PJ una corrente di alcool raffreddato. Ci si serve per questo dello strumento rappresentato in figura 77. Il tubo Cz è il tubo PJ della figura 76; è collegato ai recipienti A e B mediante dei tubi, come mostrato in figura 77. Il recipiente A contiene alcool; quello B è dapprima vuoto; i due recipienti sono circondati da una miscela refrigerante (sale marino e neve). Aspirando l'aria alternativamente dai tubi  $a$  e  $b$ , si forza l'alcool freddo a passare parecchie volte per il tubo Cz, finché si forma attorno ad esso una massa di ghiaccio  $E$  (fig. 76). Quando la formazione di questo ghiaccio è compiuta in un modo qualsiasi, si versa in PJ una certa quantità di acqua, di modo che si formi attorno a J un sottile strato di acqua comunicante con WW. Sul fondo di J è posto un pezzo di ovatta, affinché il corpo in esame, cadendo in PJ, non rompa il fondo del tubo. L'acqua versata in J è ancora utile da un altro punto di vista; i suoi strati inferiori, togliendo calore al corpo studiato, si scalda un po' all'inizio, ma mai fino a  $4^\circ$ ; essi restano quindi in basso e dalla loro parte cedono il calore che hanno ricevuto al contenuto del recipiente WW.



Quando l'acqua viene versata in J e il mercurio portato in R alla divisione desiderata, il corpo da studiare viene fatto cadere in PJ, precedentemente riscaldato fino a  $t^\circ$ . Una parte del ghiaccio  $E$  fonde, il volume diminuisce e l'estremità della colonna di mercurio si sposta in R di  $n$  divisioni verso sinistra. Se il volume corrispondente ad una divisione è  $\omega$ , si ha  $v = n\omega$ , e si ottiene quindi, dalla formula (9),

$$c_t = \frac{882,304n\omega}{t}$$

La giunzione del tubo largo con il tubo capillare è stata realizzata in modo leggermente diverso dalla figura 76, nel dispositivo impiegato da Bunsen; il tubo capillare  $s$  (fig. 78) attraversava il tappo  $k$ , che si poteva alzare o abbassare un poco, il che permetteva di portare l'estremità della colonna di mercurio, nella parte orizzontale del tubo  $s$ , alla posizione iniziale desiderata. Si aveva in questo dispositivo,  $\omega = 0,0000773 \text{ cm}^3$ , di modo che  $c_t$  era calcolato dalla formula

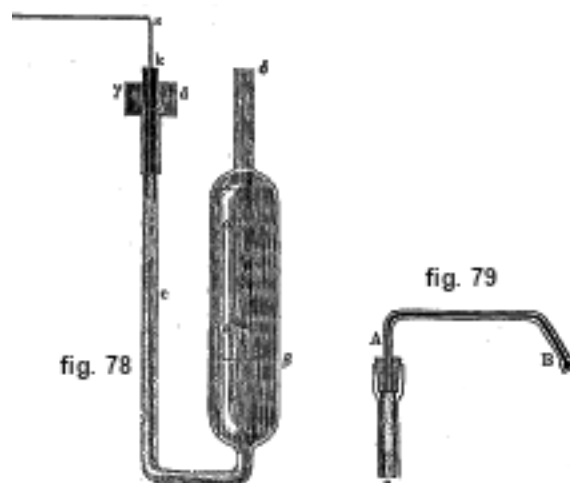
$$c_t = \frac{0,068213n}{t}$$

La sensibilità del dispositivo di Bunsen è molto grande: è così che un peso di  $0,4 \text{ g}$  di ottone, riscaldato fino a  $37^\circ$  e lanciato in PJ, produce uno spostamento della colonna di mercurio in R di  $20,3$  divisioni.

Schuller e Wartha hanno modificato la costruzione del calorimetro di Bunsen e, in particolare, hanno sostituito il tubo orizzontale R con un tubo ricurvo AB (fig. 79); questo è riempito di mercurio fino all'estremità B, che si immerge in una coppetta piatta, contenente mercurio. Il peso di questa coppetta è misurato prima e dopo l'esperimento, ciò che determina il peso  $P$  di



mercurio aspirato dal calorimetro. La formula (10) fornisce in questo caso la capacità termica desiderata  $c_t$ . Questo metodo è, come ha mostrato Louguinine, tre volte più preciso di quello di Bunsen.



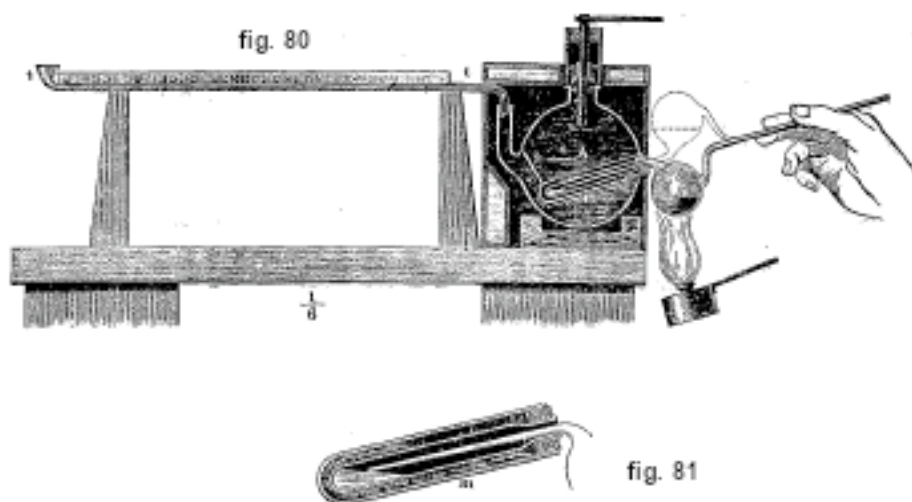
Il metodo di Schuller e Wartha è stato utilizzato anche dal v. Than, che ha modificato in modo significativo la costruzione del calorimetro. Altre modifiche sono state proposte da Dieterici, Boys, Kurz (1904) e Crémieu (1905). Crémieu ha costruito un comodo apparato per esperimenti del corso.

Bontschew ha sottolineato che in determinate circostanze, il calorimetro a ghiaccio può dare risultati molto imprecisi. Lindner (1903) ha mostrato in dettaglio come utilizzare il calorimetro a ghiaccio, per evitare una serie di possibili fonti di errore e per ottenere risultati di una certa accuratezza.

## 5. Metodo di Favre e Silbermann

Il calorimetro a mercurio di questi fisici è rappresentato in figura 80. Esso è composto da un grande recipiente A di ghisa o di vetro, comunicante con un tubo orizzontale  $tt$  graduato e calibrato. Nella parte superiore si trova un ampio tubo con un pistone in acciaio, filettato e che può essere alzato o abbassato per mezzo di una leva. Entra lateralmente all'interno del recipiente un tubo metallico  $m$ , rappresentato separatamente in figura 81. Dentro  $m$  c'è un sottile tubo di vetro; l'intervallo contiene mercurio. Il recipiente è completamente riempito di mercurio, che entra anche nel tubo  $tt$ . All'inizio di ogni esperimento, il mercurio è portato, per mezzo del pistone d'acciaio, ad una certa divisione del tubo  $tt$ , non lontano dalla sua estremità destra. L'intero dispositivo è riposto in una custodia e circondato da corpi cattivi conduttori di calore.

Se si introduce nel tubo  $m$  un corpo, che forma una sorgente di calore o la cui temperatura è maggiore di quella del mercurio in A, questo mercurio si espande e l'estremità della colonna di mercurio in  $tt$  si sposta a sinistra di un certo numero di divisioni, che indicheremo con  $n$ . Il numero di divisioni  $N$ , corrispondente a una caloria rilasciata nel tubo  $m$ , deve essere conosciuto.



Per determinare  $N$ , si introduce, come mostrato in figura 80, in  $m$  l'estremità di una pipetta contenente una determinata quantità di acqua, che viene riscaldata fino al suo punto di ebollizione con una piccola lampada ad alcool. La pipetta viene quindi capovolta, facendola ruotare attorno al tubo introdotto nel calorimetro (vedi linea tratteggiata), in modo che l'acqua scorra nel tubo  $m$ . Non appena si è raffreddata, si determina, mediante un piccolo termometro, la sua temperatura e si legge il numero  $n_0$  di divisioni di cui si è spostato il mercurio in  $tt$ ; se  $p$  è il peso dell'acqua e  $T$  la temperatura di ebollizione, l'acqua ha ceduto  $p(T - t)$  unità di calore. Ne consegue che un'unità di calore produce uno spostamento di mercurio in  $tt$  di

$$N = \frac{n_0}{p(T - t)}$$

divisioni. Se in un'altra esperienza, il mercurio si è spostato in  $D$  di  $n$  divisioni, se ne conclude che ha liberato nel tubo  $m$  un numero  $Q$  di unità di calore

$$Q = \frac{n}{N} = \frac{np(T - t)}{n_0} \quad (4.11)$$

Questo dispositivo può essere utilizzato per la determinazione della capacità termica, sebbene la misura della temperatura  $t$ , alla quale il corpo si è raffreddato in  $m$ , non sia sempre conveniente. È stato utilizzato principalmente per misurare le quantità di calore  $Q$  rilasciate in vari fenomeni come i fenomeni chimici.

Jamin ha modificato il dispositivo di Favre e Silbermann, dandogli una forma più pratica. Il calorimetro di Jamin è descritto nel suo *Cours de Physique*, quarta edizione, T. II, pag. 18.

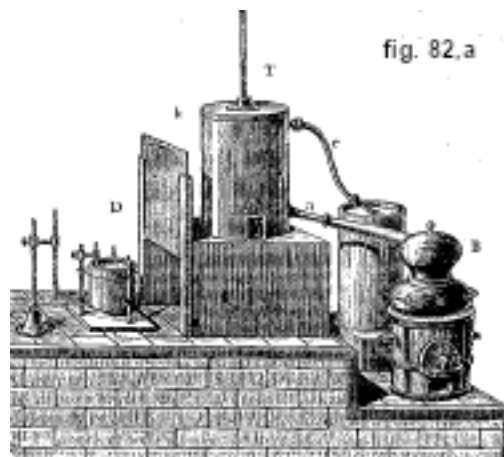
## 6. Metodo delle mescolanze

Il più importante di tutti i metodi per determinare la capacità termica è il metodo delle mescolanze; è quello più usato. Fu applicato per la prima volta da Richmann a St. Pietroburgo (1750). Il principio di questo metodo è il seguente. Il calorimetro è costituito da un recipiente cilindrico di metallo, nel quale viene versata una quantità d'acqua di peso  $p$ ; nell'acqua ci sono un agitatore e un termometro. Il corpo da studiare viene riscaldato ad una determinata temperatura  $T$ , e lo si immerge poi il più rapidamente possibile nell'acqua del calorimetro, che viene costantemente agitata. Sia  $t$  la temperatura iniziale dell'acqua e  $\theta$  quella finale, o, secondo l'espressione comune, la temperatura di mescolanza. Indichiamo con  $x_0^T$  la capacità termica media del corpo tra  $0^\circ$  e  $\theta^\circ$ , con  $c_1, c_2, c_3$  le capacità termiche del recipiente calorimetrico, dell'agitatore e del termometro, con  $c'$  la capacità termica del piccolo cesto o del piccolo recipiente, nel quale

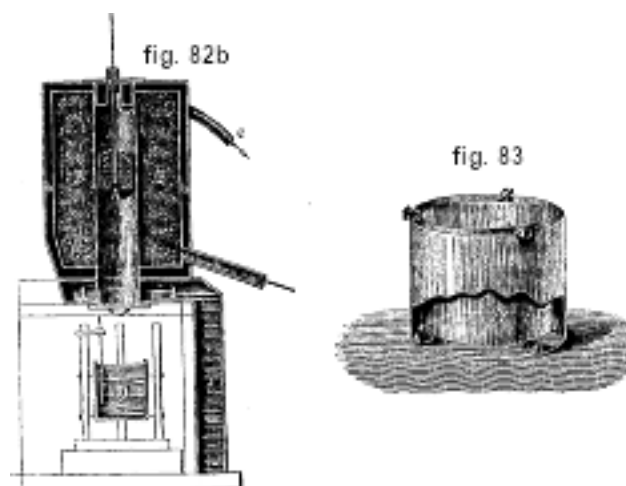
si trova il corpo da studiare, a seconda che si in polvere o liquido; se il corpo è solido, un avvolgimento speciale non è necessario e si ha di conseguenza  $c' = 0$ . Indichiamo inoltre con  $q$  la quantità di calore persa dal calorimetro, a causa della diversità tra la sua temperatura e quella dell'aria ambiente, dal momento in cui la temperatura  $t$  è stata determinata, fino a quello in cui è stata eseguita la lettura della temperatura  $\theta$ . Si ha talvolta  $T < t$ ,  $\theta < t$  e  $q$  può allora essere pure negativo; può succedere anche che  $q < 0$ , sebbene  $T > t$ , ma bisogna per questo che  $t$  sia molto più piccolo della temperatura dell'aria. Uguagliando la quantità di calore ceduta dal corpo con quella ricevuta dal calorimetro, si ha

$$(x_0^T - c') (T - \theta) - (pc_t^\theta + c_1 + c_2 + c_3) (\theta - t) + q$$

Lasciamo da parte per il momento la questione dei metodi da impiegare per determinare certe grandezze che entrano in questa uguaglianza, in particolare la più importante  $q$ , ed studiamo anzitutto la costruzione di qualche calorimetro. Le figure 82,a e 82,b rappresentano l'apparato di Regnault, che comprende un calorimetro D e un dispositivo utilizzato per il riscaldamento preliminare del corpo da studiare fino alla temperatura  $T$ . Il calorimetro D è costituito da un recipiente di ottone che, nello strumento di Regnault, è sostenuto su fili tra tre colonnine. Si usano ora calorimetri formati da più recipienti di ottone posti uno dentro l'altro, tra i quali c'è uno strato d'aria. La figura 83 mostra la disposizione interna di tale calorimetro; i recipienti sono separati l'uno dall'altro da tre pezzi di legno o sughero a forma di prismi triangolari. A volte, ancora, il calorimetro è posto in un recipiente con pareti doppie, l'intercapedine tra queste pareti essendo riempito d'acqua.

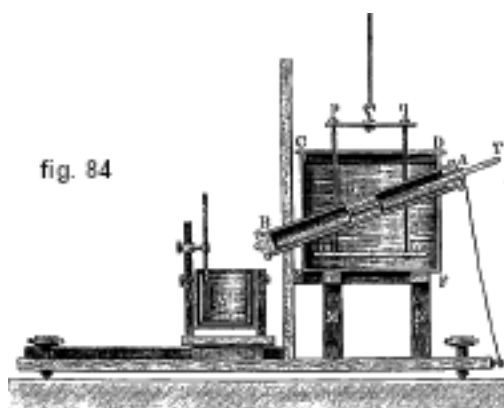


Il calorimetro D (fig. 82, a) è separato dal resto dell'apparecchio dallo schermo mobile h. Il riscaldamento del corpo è prodotto dall'ebollizione del vapore acqueo che, dall'alambicco B, passa attraverso il tubo  $a$  nel forno e poi attraverso il tubo  $e$  in una serpentina circondata da acqua dove si condensa. Il forno è mostrato in una sezione separata nella Figura 82. b. Il corpo da studiare A è sospeso con fili nel canale verticale al centro dell'apparecchio, e in un involucro speciale o meno, secondo la sua natura, come abbiamo detto sopra. La temperatura  $T$  del corpo è talvolta determinata per mezzo di un apposito termometro; ma si può anche calcolare per mezzo di tabelle, dando la temperatura di ebollizione dell'acqua, quando si conosce la pressione barometrica. Il vapore acqueo riempie lo spazio BB, che è separato dall'involucro esterno  $bb$  da uno strato di una sostanza cattiva conduttrice di calore. Quando il riscaldamento del corpo è sufficiente, si alza lo schermo h, si fa scorrere il calorimetro sotto il forno, si apre la serranda che chiude in basso il vano centrale, si cala il corpo nel calorimetro, e questo lateralmente; si abbassa allora lo schermo h, si mette in moto l'agitatore (rimosso in fig. 82,a) e si osserva la temperatura del termometro, immerso nell'acqua del calorimetro.



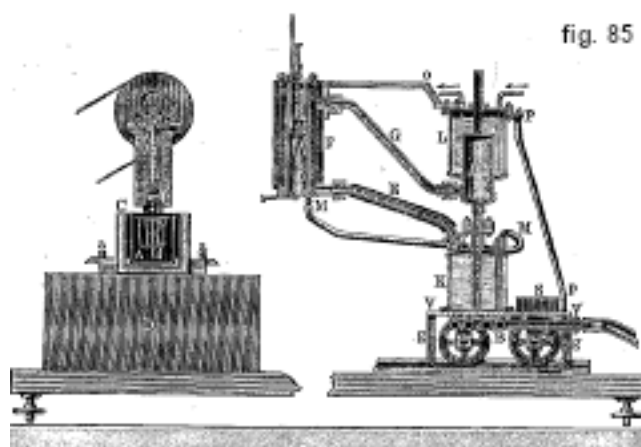
Il dispositivo descritto ha subito numerose modifiche. Così, per esempio, il calorimetro è stato posto su guide o rotaie, per poterlo spostare più comodamente in un verso o nell'altro. Deve essere accuratamente lucidato all'esterno, per ridurre le perdite di calore per irraggiamento; è utile a tale scopo dorare la sua superficie esterna.

Il dispositivo di Regnault (fig. 82,a) permette di scaldare il corpo solo fino a certa temperatura  $T$  vicina a  $100^\circ$ . Regnault ha costruito, per la misura della capacità termica media tra altri limiti di temperatura, lo strumento rappresentato in figura 84. Il corpo da studiare  $K$  è nel tubo inclinato  $AB$ , circondato da acqua o da una miscela refrigerante;  $pqr$  rappresenta l'agitatore,  $V$  il calorimetro. Tolto il tappo  $B$  e staccato il cordone che si vede a destra, si lascia cadere il corpo  $K$  nel calorimetro. La temperatura iniziale del corpo è determinata per mezzo del termometro  $T$ .



W. F. Louguinine ha costruito diversi strumenti molto convenienti per l'applicazione del metodo delle mescolanze. Uno di essi differisce da quelli che abbiamo appena descritto in quanto non è il calorimetro che si sposta, ma il forno. È rappresentato nella sua forma più recente (1896) dalla figura 85. Questo apparecchio è appositamente progettato per la determinazione della capacità termica dei liquidi tra una temperatura prossima al loro punto di ebollizione e la temperatura ordinaria. Il riscaldamento avviene nei vapori di vari liquidi opportunamente scelti. Il calorimetro  $A$  (della capacità di circa  $200\text{ cm}^3$ ) è posto stabilmente su un triangolo di ebanite, all'interno di un recipiente  $C$  a doppia parete riempito d'acqua;  $D$  rappresenta un blocco di legno appoggiato su martinetti. L'agitatore è formato da una piastra orizzontale, avente la forma di un anello non completamente chiuso; questa piastra è forata e munita di un'asta, in cui è fissato un pezzo d'avorio  $e$ ; l'asta è collegata in  $f$  a una biella  $n$ , messa in moto tramite un eccentrico; un piccolo elettromotore fa girare la ruota superiore. All'interno del calorimetro si trova un piccolo cestello di filo metallico, nel quale cade il corpo da studiare; rimane così al centro del

calorimetro e non interferisce con il movimento dell'agitatore. La capacità termica  $c_4$  di questa rete deve essere aggiunta al polinomio tra parentesi al secondo membro dell'uguaglianza (11). Il forno mobile poggia su quattro ruote, che si muovono su binari; le aste  $gg$  sono inoltre dotate di rulli. Sull'apertura circolare della piattaforma  $VV$  è posizionato il recipiente  $K$  con il liquido, che è riscaldato da un doppio bruciatore a gas di forma anulare. Il vapore arriva dal tubo  $E$  nello spazio che circonda il canale centrale del forno  $F$ , e poi da  $G$  nel condensatore  $J$ , da dove il liquido ritorna in  $K$ ; il condensatore è attraversato da un flusso d'acqua continuo. Il liquido, che si forma in particolare all'inizio dell'esperimento in  $E$ , scorre attraverso il tubo  $M$  fino al fondo del recipiente  $K$ . Il tubo  $E$  e il recipiente  $F$  sono circondati da feltro e, all'esterno, da un involucro di ottone nichelato. Le aste  $o$  e  $pp$  servono a dare di più rigidità complessiva al dispositivo. Il pezzo di piombo  $S$  funge da contrappeso.



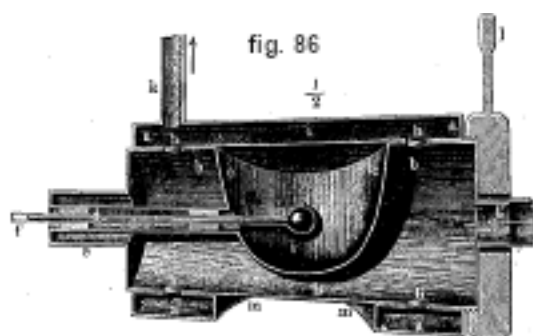
Il corpo da studiare è posto nel canale centrale del forno, che è chiuso in alto e in basso. L'estremità inferiore si apre automaticamente e istantaneamente una frazione di secondo prima della caduta del corpo, che è trattenuto da una pinza a cucchiaino; questa è provvista di un'asta, che fuoriesce attraverso il fondo superiore del canale centrale. Se si preme il pulsante che forma l'estremità superiore dell'asta, la pinza si apre (è in questa posizione che è mostrata in figura) e il corpo cade; contemporaneamente si apre una serranda che chiude il fondo inferiore.

I corpi solidi sono trattenuti direttamente dal morsetto; per i liquidi si utilizzano involucri ovoidali in vetro o argento. La temperatura a cui è stato portato il corpo è determinata da un apposito termometro mostrato in figura.

Nel 1901 Louguinine apportò nuovi miglioramenti al suo dispositivo, che si troveranno esposti nell'opera che pubblicò nel 1908 con A. Schtschoukarew, *Metodi di calorimetria utilizzati nel Laboratorio Termico dell'Università di Mosca*.

La figura 86 rappresenta un forno di Neumann, utilizzato da Pape nel suo lavoro. È costituito dal recipiente troncoconico a doppia parete  $aaaa$ , che presenta una tacca circolare  $mn$  nella parte inferiore e quattro aperture interne  $hhhh$ . Nel primo si trova un secondo recipiente troncoconico  $bbb$ : in questo secondo recipiente è saldata una pentola  $ce$ , mobile attorno all'asse  $fg$  e avente anche quattro aperture  $h$ , poste di fronte a quelle del recipiente esterno, nella posizione che è rappresentata in figura. Lungo l'asse passa il termometro  $f$ . Il vapore passa attraverso il tubo  $g$  nel recipiente  $bbb$ , quindi entra attraverso le aperture  $h$  nel recipiente esterno  $a$  e fuoriesce dal tubo  $k$ . Il corpo da studiare è nella pentola  $ce$ . Non appena il corpo ha raggiunto una temperatura costante, la parte interna  $bbb$  viene ruotata di  $180^\circ$ , in modo che il corpo cada dalla pentola  $ce$  attraverso l'incisione  $mn$  nel calorimetro, avanzato sotto il forno.

Un forno molto semplice e un calorimetro sono stati costruiti da Kopp, per sostanze di cui sono disponibili solo piccole quantità.

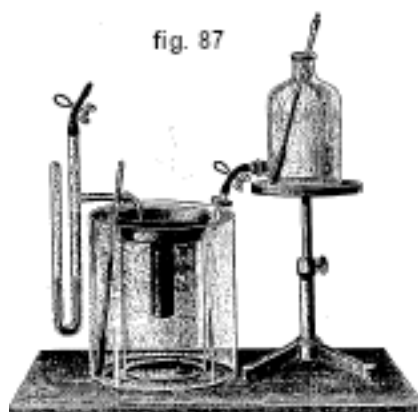


N. A. Héséhoux ha proposto nel 1889 un nuovo principio calorimetrico, con il quale ha stabilito il suo *calorimetro ad aria*. Si opera con questo apparecchio nel modo seguente: il calorimetro, che contiene una certa quantità di acqua, viene introdotto nel serbatoio di un termometro ad aria munito di manometro. Il corpo riscaldato alla temperatura  $T^\circ$  viene immerso nell'acqua del calorimetro, la cui temperatura è  $t^\circ$ ; si aggiunge subito quanta acqua fredda è necessaria per mantenere la temperatura della miscela uguale a  $t$ , che si riconosce dall'invariabilità delle indicazioni del manometro. Se  $p$  indica il peso,  $\tau$  la temperatura e  $c$  la capacità termica dell'acqua aggiunta (a  $t^\circ$ ), si ottiene la capacità termica  $x$  del corpo usando l'equazione

$$x(T - t) = pc(t - \tau)$$

Non c'è la necessità di conoscere il peso dell'acqua nel calorimetro, né la capacità termica delle diverse parti di esso. L'apparato di N. A. Héséhoux è rappresentato in fig. 87. Il metodo di Héséhoux è stato perfezionato da Watermann. W. Prèobrajenski ha costruito un calorimetro ad aria differenziale. Per determinare la temperatura del calorimetro, conviene impiegare un termometro costruito secondo il principio di Walferdin, in cui la quantità di mercurio nel serbatoio inferiore può essere cambiata.

Un miglioramento molto importante è dovuto a Jäger e Steinwehr (1903). Essi hanno mostrato che l'esattezza delle misure calorimetriche è notevolmente aumentata, quando la temperatura del calorimetro viene misurata non con un termometro a mercurio, ma con un termometro al platino. Hanno anche determinato il valore in acqua del calorimetro con un metodo elettrico, misurando il suo riscaldamento con una corrente elettrica.



Berthelot ha proposto un agitatore a forma elicoidale, che non ha bisogno di essere alzato e abbassato, ma solo di ruotare attorno ad un asse verticale.

Finora abbiamo ipotizzato che il liquido calorimetrico fosse l'acqua. Ma Dewar (1904) costruì calorimetri in cui l'acqua è sostituita da acido carbonico solido ( $-78^\circ$ ), da aria liquida ( $-188^\circ$ ) e da idrogeno liquido ( $-252,5^\circ$ ). La capacità termica del corpo introdotto si ottiene per mezzo del volume del gas che si sprigiona e del calore di vaporizzazione della sostanza utilizzata.

Si è cercato anche di sostituire l'acqua con altri liquidi, il toluolo, il mercurio, ecc., per esempio.

Per determinare le quantità  $c_1, c_2, c'$  nell'uguaglianza (11), si possono utilizzare tabelle, nelle quali sono indicate le capacità termiche delle sostanze con cui sono realizzati il calorimetro, l'agitatore e l'involucro; il peso delle diverse parti deve essere noto separatamente. Non è necessaria una grande precisione nella determinazione di  $c_1$  e  $c_2$ . La capacità termica  $c_3$  del termometro può essere determinata direttamente, immergendolo in un apposito calorimetro, dopo averlo riscaldato. Possiamo anche calcolare  $c_3$  con la formula  $c_3 = 0,46v$ , dove  $v$  indica il volume della parte del termometro immersa nel calorimetro. Questa formula si basa sul fatto che, per caso, capita che le unità di volume del mercurio e del vetro abbiano quasi la stessa capacità termica, prossima a 0,46. Il volume  $v$  è determinato in funzione dell'aumento di peso di un bicchierino d'acqua, posto sul piatto di una bilancia, quando la parte  $v$  del termometro è immersa nell'acqua.

È utile determinare il peso  $p$  dell'acqua nel calorimetro dopo l'esperimento (pesandola contemporaneamente al corpo, di cui si conosce il peso), perché è difficile evitare, nella caduta del corpo in acqua, qualche perdita d'acqua dovuta agli schizzi.

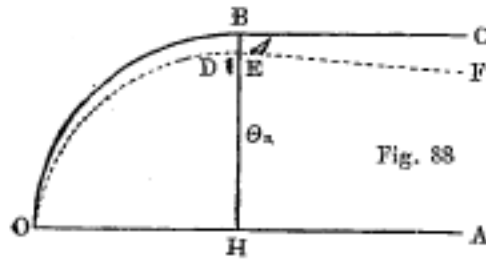
Affrontiamo ora la questione della determinazione della quantità di calore  $q$  persa dal calorimetro, vedi l'equazione (11). Noteremo che la temperatura del calorimetro, che varia da  $t$  a  $\theta$ , non deve differire dalla temperatura  $\tau$  dell'aria ambiente di oltre  $5^\circ$ ; solo nel caso in cui il calorimetro contiene molta acqua (da 500 a 1000 grammi) si può ammettere una maggiore differenza di temperatura.

Rumford ha proposto il seguente metodo per diminuire la perdita di calore  $q$ . Supponiamo che esperimenti preliminari o un calcolo approssimo abbiano dato per il riscaldamento  $\theta - t$  atteso una certa grandezza  $\eta$ . Si raffredda allora il calorimetro fino alla temperatura  $t = \tau - \eta/2$ , di modo che la sua temperatura finale sia  $\theta = \tau + \eta/2$ ; l'esperimento presenta poi due fasi: nella prima, l'involucro ha sul calorimetro un eccesso di temperatura che varia da  $\eta/2$  a zero e gli cede calore; nella seconda, il calorimetro presenta lo stesso eccesso sull'involucro e gli restituisce calore. Tuttavia, queste due quantità di calore non sono uguali, e di conseguenza  $q$  non è zero; questo perché il riscaldamento del calorimetro avviene prima molto velocemente, poi molto più lentamente. La cessione di calore all'aria dura molto più a lungo del fenomeno inverso e vi è più calore perso che guadagnato: si ha quindi  $q > 0$ . È assai preferibile prendere  $t = \tau - 2\eta/3$ , purché la temperatura finale del calorimetro sia  $\theta = \tau + \eta/3$ .

Tuttavia, questo metodo non può dare risultati certi, tanto più che la nozione di temperatura  $\theta$  della miscela non è in pratica molto chiara e ben determinata. Infatti, quando il corpo riscaldato è introdotto nel calorimetro, la cui acqua ha la temperatura iniziale  $t$ , il termometro immerso in quest'acqua generalmente sale molto rapidamente, raggiunge una certa temperatura massima, quindi comincia a scendere. Questa caduta è inizialmente irregolare, ma dopo un po' si regolarizza. Si tratta quindi di una temperatura che varia continuamente, e la scelta della quantità  $\theta$  nell'equazione (11) è difficile. Procediamo come segue: indichiamo con  $\Theta$  la temperatura alla quale il calorimetro verrebbe riscaldato, se durante l'esperimento non perdesse calore per conduzione e irraggiamento ( $q = 0$ ). L'equazione (11) in questo caso assume la forma

$$(x_{\Theta}^T + c')(T - \Theta) = (p_t^{\Theta} + c_1 + c_2 + c_3)(\Theta - t) \quad (4.12)$$

e tutto sta nella misura di  $\Theta$ . Consideriamo la figura 88, mutuata dal lavoro di Müller-Pouillet-Pfaundler; supponiamo che le ordinate della curva OBC (l'asse delle ascisse giace al di sotto di OA) rappresentino in funzione del tempo le temperature del calorimetro, che si osserverebbero in assenza di qualsiasi dispersione termica per irraggiamento. La curva prima sale, poi, da un certo punto B, diventa parallela all'asse delle ascisse. Le ordinate di tutti i punti della linea BC rappresentano ovviamente la temperatura cercata  $\Theta$ .



La curva ODEF esprime l'andamento osservato della temperatura. Il massimo in D corrisponde all'istante in cui il calorimetro riceve dal corpo tanto calore quanto ne perde per irraggiamento. Da questo momento la perdita supera il guadagno, e si ottiene a partire dal punto E la parte della curva EF che può essere considerata una retta; qui l'apporto del calore è nullo e il calorimetro si raffredda regolarmente contemporaneamente al corpo. Si vede chiaramente nella figura che la temperatura massima osservata (ordinata del punto D) non può in alcun modo essere utilizzata per determinare la grandezza  $\Theta$  dell'ordinata del punto B. Indichiamo con  $\theta_n$  l'ordinata del punto E, cioè la temperatura osservata all'inizio della serie di temperature uniformemente decrescenti; sia ulteriormente  $BE = \Delta$  la diminuzione di temperatura del calorimetro risultante dall'irraggiamento e dall'evaporazione, dal momento in cui il corpo è immerso nel calorimetro fino al momento della lettura della temperatura  $\theta_n$ . Allora ovviamente abbiamo

$$\Theta = \theta_n + \Delta \quad (4.13)$$

e si tratta solo di determinare la grandezza  $\Delta$ . Considereremo due metodi per la determinazione di  $\Delta$ .

**METODO I.** - Richiede l'osservazione della temperatura  $\tau$  dell'aria ambiente. Chiameremo primo periodo il tempo OH, secondo periodo il tempo dopo H. Si osservano le indicazioni del termometro, a partire dall'introduzione del corpo riscaldato, ad intervalli di tempo uguali, per esempio ogni 10, 20, 30 o 60 secondi a seconda delle circostanze; denotiamo con  $\sigma$  un tale intervallo di tempo. Siano  $\theta_0, \theta_1, \theta_2, \dots, \theta_{n-1}, \theta_n$  le temperature osservate nel primo periodo, di modo che  $\theta_0 = t$  è la temperatura del calorimetro nel momento dell'immersione del corpo, e  $\theta_n$  l'ordinata del punto E. Indichiamo le temperature nel secondo periodo con  $\vartheta_0, \vartheta_1, \vartheta_2, \dots, \vartheta_{m-1}, \vartheta_m$ ; si ha evidentemente  $\vartheta_0 = \theta_n$  e, da quanto detto

$$\vartheta_0 - \vartheta_1 = \vartheta_1 - \vartheta_2 = \dots = \vartheta_{m-1} - \vartheta_m = \eta$$

essendo  $\eta$  la caduta di temperatura osservata durante gli intervalli uguali  $\sigma$ .

Siano inoltre  $\tau_1, \tau_2, \dots, \tau_n$  le temperature dell'aria ambiente osservate a metà degli intervalli  $\sigma$  del primo periodo,  $\tau$  la temperatura media dell'aria durante il secondo periodo, e infine  $\vartheta$  la media delle grandezze da  $\vartheta_0$  a  $\vartheta_m$ .

Siccome nel secondo periodo, l'eccesso  $\vartheta - t$  della temperatura del calorimetro rispetto alla temperatura dell'aria ha prodotto nel tempo  $\sigma$  l'abbassamento di temperatura  $\eta$  del calorimetro, se ne conclude che un eccesso di temperatura di  $1^\circ$  produce nel tempo  $\sigma$  un abbassamento

$$\rho = \frac{\eta}{\vartheta - \tau}$$

e che un eccesso di  $x^\circ$  produrrà un abbassamento di  $\rho x^\circ$ . Le grandezze

$$\frac{\theta_0 + \theta_1}{2} - \tau_1 \quad \frac{\theta_1 + \theta_2}{2} - \tau_2 \quad \frac{\theta_2 + \theta_3}{2} - \tau_3 \quad \dots \quad \frac{\theta_{n-1} + \theta_n}{2} - \tau_n \quad (4.14)$$

rappresentano l'eccedenza media per gli intervalli  $\sigma$  del primo periodo; moltiplicando queste differenze per  $\rho$  si ottengono le perdite di temperatura del calorimetro per ogni intervallo  $\sigma$ ;



sommando queste perdite si ha la quantità desiderata  $\Delta$ , che entra nella (13) e che è uguale alla perdita totale di temperatura del calorimetro per il primo periodo. Quindi abbiamo

$$= \left( \frac{\theta_0 + \theta_1}{2} - \tau_1 + \frac{\theta_1 + \theta_2}{2} - \tau_2 + \dots + \frac{\theta_{n-1} + \theta_n}{2} - \tau_n \right) \frac{\eta}{\vartheta - \tau}$$

Introduciamo questa espressione nella (13), troviamo  $\Theta$  che entra nella equazione (12).

Citiamo qui un esempio dato da Pfaundler, nel quale si ha  $t = 10^\circ$ ,  $n = 10$ ,  $m = 5$ ,  $\sigma = 1 \text{ min}$ . Le osservazioni e i risultati sono inseriti nella tabella seguente:

| Temps                   | Lectures<br>sur le thermomètre<br>du calorimètre | Tempéra-<br>tures<br>moyennes<br>dans les<br>intervalles $\sigma$ | Température<br>moyenne<br>de l'air | Excès                     | Perle<br>de température<br>calculée           |
|-------------------------|--|---|------------------------------------|---------------------------|---|
| 1 <sup>er</sup> période | 0 $\theta_0 = t = 10,00$                         | 10,90   | $\tau_1 = 12,05$                   | - 1,15                    | - 0,023                                       |
|                         | 1 $\theta_1 = 11,80$                             | 12,25   | $\tau_2 = 12,05$                   | + 0,20                    | + 0,040                                       |
|                         | 2 $\theta_2 = 12,70$                             | 13,05   | $\tau_3 = 12,05$                   | 1,00                      | 0,030   |
|                         | 3 $\theta_3 = 13,40$                             | 13,65   | $\tau_4 = 12,05$                   | 1,60                      | 0,032   |
|                         | 4 $\theta_4 = 13,90$                             | 14,08   | $\tau_5 = 12,05$                   | 2,03                      | 0,041   |
|                         | 5 $\theta_5 = 14,25$                             | 14,38   | $\tau_6 = 12,05$                   | 2,38                      | 0,047   |
|                         | 6 $\theta_6 = 14,50$                             | 14,55   | $\tau_7 = 12,05$                   | 2,50                      | 0,050   |
|                         | 7 $\theta_7 = 14,60$                             | 14,63   | $\tau_8 = 12,03$                   | 2,60                      | 0,052   |
|                         | 8 $\theta_8 = 14,65$                             | 14,62   | $\tau_9 = 12,02$                   | 2,60                      | 0,052   |
|                         | 9 $\theta_9 = 14,63$                             | 14,62   | $\tau_{10} = 12,02$                | 2,60                      | 0,052   |
|                         |  |   |                                    |                           | $\Delta = 0,396$                              |
| 2 <sup>e</sup> période  | 10 $\theta_{10} = \vartheta_0 = 14,60$           | $\vartheta = 14,50$<br>$\eta = 0,05$                              | $\tau = 12,00$                     | $\vartheta - \tau = 2,50$ | $\rho = \frac{\eta}{\vartheta - \tau} = 0,02$ |
|                         | 11 $\vartheta_1 = 14,55$                         |   |                                    |                           |   |
|                         | 12 $\vartheta_2 = 14,50$                         |   |                                    |                           |   |
|                         | 13 $\vartheta_3 = 14,45$                         |   |                                    |                           |   |
|                         | 14 $\vartheta_4 = 14,40$                         |   |                                    |                           |   |

Nel secondo periodo l'abbassamento è di  $0,05^\circ$  in un minuto per un eccesso medio  $\vartheta - \tau = 2,50^\circ$ ; l'abbassamento  $\rho$  per un eccesso di  $1^\circ$  è quindi  $\rho = 0,02$ . Moltiplicando gli eccessi, cioè le grandezze (14), date nella quinta colonna, per  $\rho$ , si ottengono i valori dell'ultima colonna, ovvero le perdite di temperatura nel corso dei dieci intervalli del primo periodo. La loro somma fornisce la grandezza cercata  $\Delta = 0,396^\circ$ . Nel caso considerato, si ha  $\theta_n = \theta_{10} = 14,60^\circ$ ; di conseguenza, la grandezza cercata  $\Theta = 14,60^\circ + 0,396^\circ = 15,00^\circ$ .

METODO II. - È dovuto a Regnault ed è stato pubblicato per la prima volta da Pfaundler. Questo metodo è il più esatto e presenta l'ulteriore vantaggio di non richiedere alcuna osservazione della temperatura dell'aria ambiente. La temperatura del calorimetro deve essere osservata nel corso di un certo numero  $k$  di intervalli di tempo  $\sigma$  prima dell'immersione del corpo riscaldato, in modo che vi siano in tutto tre periodi, formati da  $k + n + m$  intervalli di tempo uguali  $\sigma$ . Indichiamo con  $t_0, t_1, t_2, \dots, t_{k-1}$  le temperature osservate nel primo periodo; l'ultima temperatura del primo periodo  $t_k = t = \theta_0$  non può essere osservata e si ottiene con il calcolo. Le temperature  $t_i$  e  $\vartheta_i$  nel primo periodo e il terzo formano progressioni aritmetiche. Poniamo inoltre

$$t_0 - t_1 = t_1 - t_2 = t_2 - t_3 = \dots = t_{k-2} - t_{k-1} = \eta_1 = \frac{t_0 - t_{k-1}}{k - 1}$$

$$\vartheta_0 - \vartheta_1 = \vartheta_1 - \vartheta_2 = \vartheta_2 - \vartheta_3 = \dots = \vartheta_{m-1} - \vartheta_m = \eta_2 = \frac{\vartheta_0 - \vartheta_m}{m}$$

La temperatura  $t$  dell'acqua, nel momento dell'immersione del corpo scaldato, è calcolata dalla formula

$$t = t_k = \theta_0 = t_{k-1} - \frac{t_{k-1} - t_0}{k-1} = t_{k-1} - \eta_1 \quad (4.15)$$

Sia ora  $t'$  la media delle grandezze  $t_0, t_1, t_2, \dots, t_{k-1}, t_k$  e  $\vartheta'$  la media delle grandezze  $\vartheta_0, \vartheta_1, \dots, \vartheta_{m-1}, \vartheta_m$ .

Alla variazione di temperatura da  $t'$  a  $\vartheta'$  corrisponde la variazione della perdita di temperatura in un intervallo di tempo  $\sigma$ , uguale alla differenza delle grandezze  $\eta_1$  e  $\eta_2$ . Se quindi la temperatura del calorimetro varia di  $1^\circ$ , la perdita di temperatura per il tempo  $\sigma$  varia della quantità

$$\rho = \frac{\eta_2 - \eta_1}{\vartheta' - t'} \quad (4.16)$$

Se, in un qualsiasi intervallo, la temperatura del calorimetro è ad esempio  $z^\circ$ , cioè supera la temperatura media  $t'$  di  $z - t'$  gradi, la perdita  $\eta_z$  di temperatura nel tempo  $\sigma$  deve superare la perdita  $\eta_1$  alla temperatura  $t'$  della quantità  $(z - t')\rho$ ; in altre parole, la perdita  $\eta_z$  deve essere

$$\eta_z = \eta_1 + (z - t')\rho = \eta_1 + \frac{\eta_2 - \eta_1}{\vartheta' - t'} (z - t') \quad (4.17)$$

Calcoliamo con la formula (17) le perdite di temperatura nei diversi intervalli del secondo periodo, durante i quali le temperature sono

$$\frac{\theta_0 + \theta_1}{2} \quad \frac{\theta_1 + \theta_2}{2} \quad \frac{\theta_2 + \theta_3}{2} \quad \dots \quad \frac{\theta_{n-1} + \theta_n}{2} \quad (4.18)$$

con  $\theta_0 = t_k = t$ . Sostituendo nella (17) questa espressione a  $z$ , si ottengono le perdite di temperatura, la cui somma forma la grandezza cercata  $\Delta$  nella (13). Si trova così facilmente

$$\Delta = \left( \vartheta_1 + \vartheta_2 + \vartheta_3 + \dots + \vartheta_{n-1} + \frac{\vartheta_n - \vartheta_0}{2} - nt' \right) \frac{\eta_2 - \eta_1}{\vartheta' - t'} + n\eta \quad (4.19)$$

Questa formula è talvolta detta formula di Regnault-Pfaundler.

Daremo qui un esempio del calcolo della grandezza  $\Delta$ . Il primo periodo comprende 10 intervalli  $z$ ; durante i primo 9, la temperatura sale regolarmente da  $14,645^\circ$  a  $14,660^\circ$ ; se ne deduce

$$\eta_1 = \frac{14,645 - 14,660}{9} = -0,0017^\circ$$

La formula (15) dà

$$t = \theta_0 = 14,660 + 0,0017 = 14,662$$

Nel secondo periodo, le temperature

$$\theta_0 = 14,662 \quad \theta_1 = 15,08 \quad \theta_2 = 17,92 \quad \theta_3 = 18,06 \quad \theta_4 = 18,065 \quad \theta_5 = 18,065$$

son osservate (la prima è quella che vogliamo calcolare).

Il terzo periodo inizia dopo e la temperatura scende durante sei intervalli da  $\vartheta_0 = \theta_5 = 18,065$  a  $\vartheta_0 = 18,02$ . Se ne deduce

$$\eta_2 = \frac{18,065 - 18,02}{6} = +0,0075^\circ$$

Le temperature medie del primo intervallo e del terzo sono

$$t' = 14,65^\circ \quad \vartheta' = 18,04$$

Se si introducono le grandezze trovate e  $n = 5$  nella (19), si ha

$$\Delta = \left( 15,08 + 17,92 + 18,06 + 18,065 + \frac{18,065 - 14,662}{2} + \right. \\ \left. - 5 \times 14,65 \right) \frac{0,0075 + 0,0017}{18,04 - 14,65} - 5 \times 0,0017 = 0,0245$$

Infine la (13) dà

$$\Theta = 18,065 + 0,0245 = 18,0895$$

Pfaundler consiglia di raffreddare sufficientemente il calorimetro prima dell'esperimento, in modo che la temperatura aumenti nei tre periodi. In tempi recenti Holbein e in particolare Wadsworth (1897) si sono occupati della questione del raffreddamento del calorimetro.

Non c'è dubbio che l'errore derivante dalla perdita di calore attraverso il calorimetro non può mai essere completamente eliminato. Holman (1895) fu il primo a proporre di mettere da parte completamente la perdita di calore, circondando il calorimetro con un involucro che produce contemporaneamente lo stesso riscaldamento di quello che avviene nel calorimetro; ma Holman non fece alcun tentativo sperimentale con questo metodo. Indipendentemente da Holman, questa idea è stata praticamente realizzata da Richards e Lamb (1905); da allora è stata migliorata da Richards, Henderson e Forbes e utilizzata in diverse misure calorimetriche. Il riscaldamento dell'involucro può essere ottenuto in vari modi, ad esempio versandovi dell'acqua calda; ma è preferibile un metodo chimico: il calorimetro viene avvolto in una soluzione di soda, in cui viene versata una quantità di acido solforico tale che il liquido si riscaldi esattamente come l'acqua nel calorimetro. L'esperienza ha dimostrato che in questo modo si ottengono risultati notevolmente costanti.

Marignac ha proposto una variante del metodo delle mescolanze per i liquidi, metodo utilizzato in particolare da Perrot.

## 7. Metodo del raffreddamento

Stabiliremo in seguito la formula che determina in funzione del tempo la temperatura di un corpo che si raffredda. Tuttavia, possiamo ora utilizzare questa formula, tanto più che il risultato a cui porta appare a priori abbastanza probabile e quasi ovvio. Poniamo un corpo, di superficie  $s$  e temperatura  $t_0$ , in uno spazio la cui temperatura sia  $\tau$ , e contiamo il tempo  $z$  da questo momento. Sia inoltre  $c$  la capacità termica del corpo e  $h$  il potere radiante della sua superficie, misurato dalla quantità di calore irradiato dall'unità di area nell'unità di tempo, quando la differenza tra la temperatura del corpo e quella dell'ambiente circostante è uguale a  $1^\circ$ . Dopo un tempo  $z$ , contato dall'inizio del raffreddamento del corpo, la temperatura di quest'ultimo sarà

$$t = \tau + (t_0 - \tau) e^{-\frac{sh}{c}z} \quad (4.20)$$

dove  $e$  è la base del logaritmo naturale. La formula (20) dà  $t = t_0$  per  $z = 0$  e  $t = \tau$  per  $z = \infty$ . Per un altro corpo, otteniamo lo stesso abbassamento di temperatura da  $t_0$  a  $t$  nel tempo  $z_1$ , determinato dalla formula

$$t = \tau + (t_0 - \tau) e^{-\frac{s_1 h_1}{c_1} z_1}$$

dove  $s_1, h_1, c_1$  indicano la superficie, il potere radiante e la capacità termica del secondo corpo. Da queste due formule si ricava

$$\frac{shz}{c} = \frac{s_1 h_1 z_1}{c_1}$$

da cui

$$\frac{c}{c_1} = \frac{shz}{s_1 h_1 z_1}$$

Se le due superfici sono geometricamente identiche e possiedono le stesse proprietà fisiche, si ha  $h = h_1$  e  $s = s_1$ , e di conseguenza

$$\frac{c}{c_1} = \frac{z}{z_1}$$

cioè, le capacità termiche dei corpi sono proporzionali ai tempi necessari per uno stesso raffreddamento dei due corpi da  $t_0$  a  $t$ ; questo risultato è facilmente comprensibile, perché a parità di temperatura  $t_0$  e  $t$ , le capacità termiche  $c$  e  $c_1$  sono proporzionali alle quantità di calore  $q$  e  $q_1$ , che i corpi devono perdere per irraggiamento.

Per avere  $s = s_1$  e  $h = h_1$ , bisogna porre i due corpi uno vicino all'altro nello stesso contenitore metallico o in vetro a pareti sottili e osservare il raffreddamento in questo contenitore. Se  $\gamma$  è la capacità termica del contenitore, si deve sostituire  $c$  nella (20) con  $c + \gamma$ ; invece di  $c_1$ , avremo  $c_1 + \gamma$ , di modo che l'ultima equazione assume la forma seguente

$$\frac{c + \gamma}{c_1 + \gamma} = \frac{z}{z_1}$$

da cui

$$\frac{z_1}{z}c + \frac{z_1 - z}{z}\gamma \quad (4.21)$$

Quando il secondo corpo è omogeneo, la capacità termica della sostanza si ottiene dividendo  $c_1$  per il peso del corpo.

Il metodo del raffreddamento fu proposto nel 1796 da Tobias Mayer; è stato impiegato da Dulong e Petit, Delarive e Maget, e, in particolare, da Regnault. Lo strumento di Regnault è rappresentato in fig. 89. Il corpo da studiare (in polvere) riempie un cilindro d'argento dorato  $v$ , all'interno del quale è il serbatoio di un termometro. Il cilindro  $v$  è posto in un cilindro metallico  $p$ , annerito all'interno e circondato durante l'esperienza dal ghiaccio fondente o dall'acqua a temperatura costante. Si fa il vuoto nel recipiente  $p$  più volte per rimuovere l'aria e ogni volta viene riempito con aria secca. Infine, si fa il vuoto un'ultima volta, in modo che la pressione dell'aria completamente secca che rimane non superi 1 mm. Tutto lo strumento viene prima immerso in acqua calda; quando il termometro in  $v$  segna una temperatura stabile, si toglie l'apparecchio dall'acqua e viene immerso in un mezzo più freddo (solitamente nel ghiaccio fondente), e la diminuzione della temperatura si osserva a intervalli di tempo uguali. Ripetendo lo stesso esperimento con una quantità d'acqua di peso determinato in  $v$ , si ottiene  $c$  e di conseguenza  $c_1$ , mediante la (21). Per lo studio dei liquidi si può utilizzare, al posto del recipiente  $v$ , quello di vetro  $ad$ , rappresentato

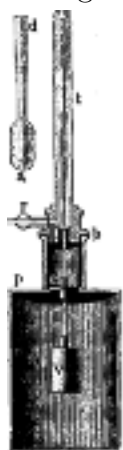


Figura 4.1: \*

separatamente in figura 89.

Nei dispositivi più semplici, l'aria nel cilindro  $p$  non viene rimossa; il cilindro viene immerso, prima dell'esperimento, in un grande recipiente riempito di ghiaccio fondente, o più semplicemente contenente acqua a temperatura ambiente. Il recipiente  $v$  con il corpo da studiare è scaldato separatamente in acqua bollente e riposto nel cilindro  $p$ , dopo essere stato seccato.

Per vari motivi, il metodo di raffreddamento non fornisce risultati affidabili. È così che, per i corpi in polvere, si nota che la velocità di raffreddamento dipende dalla loro densità, cioè dal modo in cui si è effettuato il riempimento (comprimendo o meno). Inoltre il termometro fornisce la temperatura della parte centrale della sostanza studiata; se quest'ultima conduce male il calore, questa temperatura può differire notevolmente da quella della superficie, e in questo caso le formule non forniscono risultati esatti. È ancora necessario tenere conto della perdita di calore del corpo che si raffredda non solo per irraggiamento, ma anche per effetto delle correnti d'aria dovute alla differenza di temperatura tra  $v$  e  $p$ , cioè per *convezione*; infine il calore viene trasmesso anche direttamente dall'aria, che ha una certa conducibilità. La convezione può essere

ridotta rarefacendo l'aria, ma la sua conduttività, come vedremo più avanti, non cambia con la rarefazione. Hirn ha utilizzato il metodo del raffreddamento per determinare la capacità termica dei liquidi alle alte temperature. La formula (20) non è applicabile quando la differenza tra la temperatura del corpo e quella dell'involucro è grande. Hirn ha conseguentemente espresso la temperatura  $t$  del corpo sottoposto a raffreddamento, mediante una certa funzione empirica del tempo  $z$ , determinata da osservazioni; ne ha dedotto la velocità  $v$  di raffreddamento dalla formula  $v = dt/dz$ , per diverse temperature  $t$ . Se, per un secondo corpo posto nello stesso involucro alla stessa temperatura  $t$ , la velocità di raffreddamento è  $v_1$ , si ha  $(c + \gamma)v = (c_1 + \gamma)v_1$ , dove  $c, c_1, \gamma$  hanno gli stessi significati precedenti.

Regnault costruì uno strumento chiamato termo calorimetro, utilizzato anche per la determinazione della capacità termica dei corpi con il metodo del raffreddamento. Lo stesso Regnault non ne ha fornito una descrizione dettagliata, ma la si troverà nel *Cours de Physique* di Jamin e Bouty, 4a edizione, volume II, pagina 30.

Téreschine (1899) ha indicato un'interessante modifica del metodo di raffreddamento, applicabile ai fili metallici. Il filo teso orizzontalmente è riscaldato da una corrente elettrica; un peso, applicato al centro, permette di determinare, abbassandolo, la temperatura del filo. Mediante la velocità di raffreddamento del filo dopo l'apertura della corrente, è possibile trovare la capacità termica. M.me Serdobinskaia e M.me Emélianova hanno determinato con questo metodo la capacità termica del platino e dell'oro.

## 8. Metodo della condensazione dei vapori

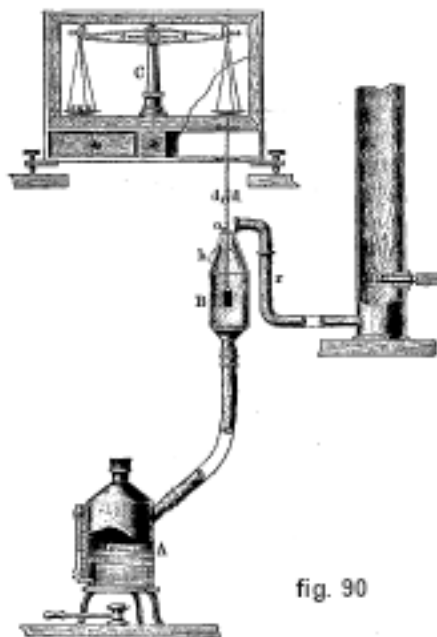
Introducendo un corpo, la cui capacità termica è  $c$  e la temperatura  $t$ , in uno spazio riempito di vapore saturo di qualsiasi liquido e la cui temperatura è  $T > t$ , una parte del vapore si deposita allo stato liquido sulla superficie del corpo, fintanto che non ha raggiunto la temperatura  $T$ . Se si indica il calore latente di vaporizzazione con  $\lambda$  e il peso del liquido depositato con  $p$ , il corpo prende  $p\lambda$  unità di calore e si ha quindi

$$c(T - t) = p\lambda \quad (4.22)$$

Quando si conoscono  $T, t, \lambda, c$  si determina misurando l'aumento di peso  $p$  del corpo immerso nel vapore. È su questo principio che poggia il *calorimetro a vapore*, proposto contemporaneamente da Joly e Bunsen. Joly ha inoltre costruito un calorimetro a vapore differenziale, di cui parleremo più avanti. Altri miglioramenti del calorimetro a vapore sono dovuti a Wirtz, A. Schtschoukarew (da Mosca) e Hart; il dispositivo di Neesek si basa su un principio leggermente diverso.

Descriveremo il calorimetro a vapore di Bunsen, che è rappresentato in figura 90. Il vapore acqueo, uscendo dalla caldaia A, attraversa una rete, che trattiene le goccioline d'acqua, e raggiunge la camera a vapore B; in cima a questa camera c'è un cono di pietra pomice con un canale per l'uscita del vapore. Un tubo laterale  $r$  è collegato ad un tubo verticale, in cui brucia una grande fiamma di gas. La corrente d'aria così formata costringe il vapore uscente da B a passare attraverso il tubo  $r$ , perché se uscisse verso l'alto avrebbe un'influenza dannosa sulla bilancia C posta sopra. Il corpo da studiare è in una rete cilindrica fatta di fili di platino; la parte inferiore di questo cilindro è formata da una coppa in lamiera di platino, in cui si raccoglie il liquido che si deposita sulla superficie del corpo. Il corpo è sospeso da un sottile filo di platino al piatto di una bilancia sensibile. Si determina il suo peso  $P_0$  e la sua temperatura  $t$  e lo si introduce quindi velocemente nella camera B già riempita di vapore saturo. Mediante il peso  $h$  e il gancio  $o$ , al corpo e al filo si dà la posizione indicata a trattini; il filo poi tocca la pietra pomice e questa assorbe le goccioline d'acqua che possono precipitare sul filo in prossimità dell'apertura superiore della camera B. Dopo un certo tempo si toglie il peso  $h$  e lo si pesa; si ripete questa

operazione più volte, fino ad ottenere un peso costante  $P$ ; si ha allora  $P - P_0 = p$ , cioè uguale al peso del liquido che si è formato il superficie del corpo.



La temperatura  $T$  del vapore è determinata dalla pressione barometrica; può essere preso come calore latente di vaporizzazione il valore  $\lambda = 536,5 + 0,7(100 - T)$ .

Una correzione deve essere introdotta nella misura di  $P$ , perché il peso  $P_0$  è stato determinato in aria e il peso  $P$  nel vapore acqueo, che è meno denso dell'aria. Dal peso direttamente ottenuto si sottrae  $0,000636v \text{ gr}$ , dove  $v$  indica il volume del corpo in centimetri cubi.

L'esperimento viene effettuato prima con il cilindro di platino vuoto per determinarne la capacità termica, poi con il corpo da studiare introdotto nel cilindro.

Una descrizione dettagliata dei calorimetri a vapore di Joly, Bunsen e Wirtz e le istruzioni per l'uso si troveranno nelle lezioni (litografate) di W. F. Louguinine, Mosca 1893; A. Schtschoukarew ha notevolmente semplificato il calorimetro di Joly.

## 9. Metodi diversi per la misura della capacità termica

Considereremo alcuni altri metodi di misura della capacità termica, che sono usati raramente, ma sono comunque di un certo interesse.

1. METODO DELLA CORRENTE ELETTRICA. - Se si fa passare attraverso un filo, la cui resistenza è di  $w$  ohm, una corrente di  $i$  ampère, vengono rilasciati ogni secondo  $i^2w$  joule, dove un joule è equivalente a  $10^7 \text{ erg}$ . Prendendo la capacità termica dell'acqua a  $15^\circ$  come unità, sappiamo, da Rowland, che  $1 \text{ joule} = 0,2387$  piccole calorie. La quantità  $q$  di calore emessa dal filo è quindi

$$q = 0,2387i^2w \text{ piccole calorie}$$

Invece di questa formula, si può scrivere

$$q = 0,2387ie \text{ piccole calorie}$$

dove  $e$  è la differenza di potenziale espressa in volt alle estremità del filo. Questa emissione di calore può essere utilizzata per determinare la capacità termica dei liquidi. Un filo avvolto a spirale viene introdotto nel recipiente (calorimetro) contenente il liquido da studiare; una corrente viene inviata in questo filo e si osserva l'aumento della temperatura del liquido. Le

quantità  $i$  e  $w$  devono essere osservate continuamente, perché  $w$  cambia durante l'esperimento, a causa della variazione di temperatura del liquido. Bisogna tener conto che il calore è ripartito tra il liquido (peso  $p$ , capacità termica  $x$ ), il calorimetro, l'agitatore, il termometro e il filo, e che durante l'esperimento una parte del calore è dispersa per irraggiamento. Se  $c$  indica la somma delle capacità termiche dei corpi precedenti, ad eccezione del liquido stesso,  $t$  la temperatura iniziale,  $T$  quella finale corretta, si ha

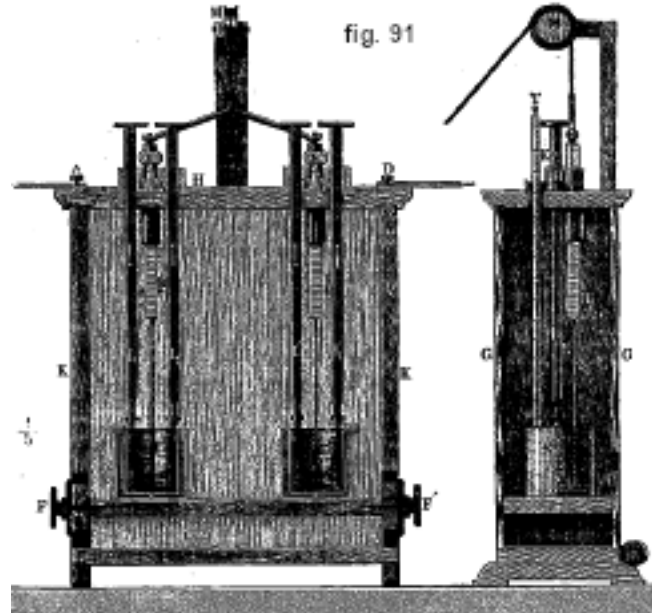
$$qz = (px + c)(T - t)$$

dove  $z$  è la durata di azione (in secondi) della corrente. Questa equazione fornisce la capacità termica desiderata  $x$  del liquido. Per confrontare le capacità termiche di due liquidi, di cui uno può essere acqua, la stessa corrente viene inviata attraverso due fili identici collegati in serie, immersi in due calorimetri contenenti i liquidi da studiare. Si ha per entrambi i liquidi

$$\begin{aligned}(px + c)(T - t) &= 0,2387i^2wz \\ (p_1x_1 + c_1)(T_1 - t_1) &= 0,2387i^2w_1z\end{aligned}$$

da cui si ricava il rapporto  $x/x_1$ . Anche le temperature iniziali  $t$  e  $t_1$ , possono essere uguali. Pfaundler ha utilizzato questo metodo per confrontare la capacità termica di diversi liquidi a quella dell'acqua. Il suo dispositivo è rappresentato in fig. 91 da due sezioni verticali, che bastano a mostrare la costruzione. Successivamente sostituì i fili con tubi di vetro a forma di spirale, riempiti di mercurio, per evitare derivazioni laterali della corrente nel liquido stesso.

Questo metodo è stato impiegato anche da Jamin e Johansson (nello studio della capacità termica dell'acqua) da Schlamp. Negreano (1899) misurò i tempi necessari per lo stesso riscaldamento di liquidi diversi.



11. METODO DI ANDREWS E HIRN. - Le capacità termiche di due liquidi diversi possono essere confrontate osservando gli aumenti di temperatura prodotti in essi dalla stessa quantità di calore  $q$ . Il metodo proposto da Andrews nel 1845 e impiegato da Hirn per determinare la capacità termica dell'acqua si basa su questo principio. L'apparato di Hirn è costituito da un grande recipiente a forma di termometro contenente acqua, che riempie anche una parte del tubo su cui sono tracciate due linee. Il recipiente viene preventivamente riscaldato fino a quando l'acqua sale nel tubo al di sopra della linea superiore; viene poi lasciato raffreddare; nel momento in cui l'estremità della colonna di liquido raggiunge la linea superiore, il recipiente viene immerso

nel liquido studiato, viene agitato, poi lo si rimuove quando l'estremità della colonna raggiunge la linea inferiore e si annota l'aumento della temperatura del liquido. Pfaundler ha costruito un dispositivo simile che, invece dell'acqua, contiene mercurio. Marignac ha scelto le quantità di liquidi da studiare in modo che l'aumento della loro temperatura sia lo stesso; evitava così la necessità di introdurre la correzione relativa alla perdita di calore  $q'$  per irraggiamento: tutti i liquidi ricevevano la stessa quantità di calore  $q - q'$ . Gumlich e Wiebe (1898) e Pfaundler (1899) perfezionarono ulteriormente questo metodo introducendo alcune correzioni.

III. METODO BLACK E THOMSEN. - Il principio è lo stesso del metodo precedente, ma le quantità di calore identiche si ottengono bruciando una determinata quantità di gas. Thomsen riempiva il calorimetro con circa un litro di liquido e bruciava al centro la stessa quantità di idrogeno in tutte le esperienze. Poiché qui il riscaldamento avviene in modo uniforme, Thomsen poteva evitare qualsiasi perdita di calore per irraggiamento, impiegando il metodo di compensazione di Rumford. Konowalow (1898) ha utilizzato come sorgente di calore una miscela di acqua e acido solforico e Biron ha realizzato un studio accurato di questo metodo.

## 10. Capacità termica di solidi e liquidi

Il numero di ricerche sulla capacità termica di diverse sostanze solide o liquide è molto grande. I risultati di questa ricerca, oltre a numerose informazioni bibliografiche, si trovano nelle *Tabellen* di Landolt e Börnstein. Consideriamo alcuni dei risultati ottenuti da vari fisici, tralasciando per il momento tutto ciò che riguarda la dipendenza tra la capacità termica della sostanza e la sua composizione chimica, il suo peso atomico o molecolare, ecc. (leggi di Dulong e Petit, di Neumann, di Kopp, ecc.). Ci occuperemo di quest'ultima questione, dopo aver studiato la capacità termica dei gas.

*È l'idrogeno che possiede la maggiore capacità termica tra tutti i corpi studiati finora.* Dewar ha trovato per lui circa

$$c = 6$$

Uno stesso corpo semplice non ha in generale, sotto diverse forme allotropiche la stessa capacità termica; è così che Regnault ha riscontrato, ad esempio, per le varie modificazioni del carbonio le seguenti capacità termiche:

|                           |         |                       |         |
|---------------------------|---------|-----------------------|---------|
| Carbone animale           | 0,26085 | Grafite naturale      | 0,20187 |
| Carbone di legna          | 0,24150 | Grafite di alto forno | 0,19702 |
| Coke (di carbon fossiloe) | 0,20085 | Carbone di storta     | 0,20360 |
| Coke (di antracite)       | 0,20171 | Diamante              | 0,14687 |

Delarive e Marcet hanno pure ottenuto per il diamante il valore 0,1192. Wüllner ha trovato per la grafite 0,2019, per il diamante 0,1468, inoltre

|                         |         |                        |        |
|-------------------------|---------|------------------------|--------|
| Arsenico cristallizzato | 0,26085 | Selenio cristallizzato | 0,0840 |
| Arsenico amorfo         | 0,24150 | Selenio amorfo         | 0,0953 |

Regnault ha ottenuto per lo zolfo da poco fuso la capacità termica  $c = 0,1844$ ; nell'arco di due anni la capacità termica è scesa gradualmente a 0,1764; ottenne per lo zolfo naturale cristallizzato 0,1776. Il fosforo rosso e il fosforo bianco hanno quasi la stessa capacità termica  $c = 0,251$ . Dussy ha trovato che lo zolfo morbido (al di sotto di  $157^\circ$ ) possiede una maggiore capacità termica dello zolfo liquido, per il quale si ha  $c = 0,300$  e tra  $232,8^\circ$  e  $264^\circ$  è uguale a 0,324.

La *densità* (durezza) di una data sostanza influisce anche sulla sua capacità termica  $c$ . Così Regnault ottenne per un pezzo di rame ricotto  $c = 0,0950$ , e dopo indurimento con martello



$c = 0,0936$ ; per l'acciaio dolce (ricotto),  $c = 0,1165$ , per l'acciaio duro (temprato)  $c = 0,1175$ ; per vetro duro (temperato) rapidamente raffreddato  $c = 0,1923$ , per vetro morbido (ricotto)  $c = 0,1937$ . Un aumento di densità produce generalmente una diminuzione della capacità termica della sostanza.

Una stessa sostanza ha allo stato solido e allo stato liquido una capacità termica molto diversa, come mostrano i seguenti valori, a cui abbiamo aggiunto la capacità termica  $c$  per l'acqua e il bromo allo stato di vapore:

| Sostanza  | Solido | Liquido | Vapore |
|-----------|--------|---------|--------|
| $H^2O$    | 0,502  | 1,000   | 0,477  |
| $Br$      | 0,1843 | 0,1051  | 0,0555 |
| $Hg$      | 0,0314 | 0,0333  | —      |
| S         | 0,203  | 0,234   | —      |
| $CaCl^2$  | 0,345  | 0,555   | —      |
| $Sn$      | 0,0562 | 0,0637  | —      |
| Pb        | 0,0314 | 0,0402  | —      |
| Naftalina | 0,3992 | 0,4824  | —      |
| benzene   | 0,319  | 0,322   | —      |
| $AzO^3Na$ | 0,278  | 0,413   | —      |

Il calore specifico  $c$  di diversi tipi di vetro è stato studiato da Winkelmann (1893) e da Soubow (1896); il primo utilizzava il metodo delle mescolanze, il secondo il metodo del calorimetro a ghiaccio. Questi due autori danno la composizione dei vetri studiati. I valori di  $c$  oscillano tra ampi limiti. Così Winkelmann ha trovato per il vetro di Jena S163 il valore  $c = 0,08174$ , e per S185 il valore  $c = 0,2318$ . Per il normale termometro in vetro ( $16^m$ ) Winkelmann ha ottenuto  $c = 0,1988$ , Soubow  $c = 0,1936$ .

A. Tsinguer e J. Schtschègliaieff hanno trovato i seguenti valori interessanti per il legno di ebanite, sughero e palma, che entrano nella costruzione di alcuni calorimetri:

|              |         |                |
|--------------|---------|----------------|
| Ebanite      | Sughero | Legno di palma |
| $c = 0,3387$ | 0,4852  | 0,4194         |

Queste capacità termiche sono, come si vede, eccezionalmente grandi.

La temperatura ha una grande influenza sulla capacità termica dei corpi. Abbiamo già parlato della dipendenza tra le formule empiriche per la capacità termica  $c$  ad una data temperatura, la capacità termica media  $c_t$ , tra  $0^\circ$  e  $t^\circ$  e la capacità termica media  $c'$  tra  $t_1^\circ$  e  $t_2^\circ$ ; abbiamo trovato

$$\begin{cases} c &= c_0 + at + bt^2 \\ c_t &= c_0 + \frac{1}{2}at + \frac{1}{3}bt^2 \\ c' &= c_0 + \frac{a}{2}(t_1 + t_2) + \frac{b}{3}(t_1^2 + t_1t_2 + t_2^2) \end{cases} \quad (4.23)$$

La dipendenza tra queste grandezze e la temperatura è stata considerata per l'acqua nel § 2.

Dulong e Petit avevano già trovato che la capacità termica di molti corpi aumenta con la temperatura; avevano ottenuto i seguenti valori di  $c_{100}$  e  $c_{300}$ :

|    | $c_{100}$ | $c_{300}$ |       | $c_{100}$ | $c_{300}$ |
|----|-----------|-----------|-------|-----------|-----------|
| Fe | 0,1098    | 0,1218    | Ag    | 0,0559    | 0,0611    |
| Cu | 0,0949    | 0,1013    | Pt    | 0,0335    | 0,0355    |
| Zn | 0,0927    | 0,1015    | Vetro | 0,1770    | 0,1900    |

Bède ha determinato le capacità termiche medie per tre intervalli di temperatura, approssimativamente da 15° a 100°, a 170° (per Fe 142°) e a 210° (per Fe e Cu 247°); usando la formula (23) per  $c'$  si potrebbe dedurre  $c_0$ ,  $a$  e  $b$ . Ha trovato  $b = 0$ , cioè  $c = c_0 + at$ ,  $c_0$  e  $a$  aventi i seguenti valori:

|    | $c_0$  | $a$      |    | $c_0$  | $a$      |
|----|--------|----------|----|--------|----------|
| Fe | 0,1053 | 0,000071 | Pb | 0,0286 | 0,000019 |
| Cu | 0,0910 | 0,000023 | Zn | 0,0865 | 0,000044 |
| Sn | 0,0500 | 0,000044 | Sb | 0,4603 | 0,000021 |

Si ricavano, per il Fe a diverse temperature  $t$ , i seguenti valori:

| $t$   | 0°     | 100°   | 200°   | 400°   |
|-------|--------|--------|--------|--------|
| $c$   | 0,1053 | 0,1195 | 0,1337 | 0,1479 |
| $c_t$ | 0,1053 | 0,1124 | 0,1195 | 0,1266 |

Byström ha determinato la capacità termica media  $c_t$ , fino a  $t = 300^\circ$  per alcuni metalli e ha trovato i valori seguenti:

| $a$ | Fonte   | Acciaio fuso | Ferro (puro) | Argento | Platino  |
|-----|---------|--------------|--------------|---------|----------|
| 0°  | 0,12768 | 0,11782      | 0,111641     | 0,05698 | 0,032386 |
| 150 | 0,13140 | 0,12190      | 0,115949     | 0,05800 | 0,032950 |
| 300 | 0,14070 | 0,13216      | 0,126719     | 0,06055 | 0,034750 |

L'importante tema della variazione della capacità termica del platino in funzione di  $t$  è stata studiata da molti fisici. Pouillet ha trovato  $c_t = 0,0323 + 0,0000041t$ .

Weinhold ha osservato che per il Pt la grandezza  $c_t$  cresce fino a  $t = 250^\circ$ , poi decresce, aumenta di nuovo debolmente e infine rimane costante tra  $700^\circ$  e  $950^\circ$ . Violle ha ottenuto, per temperature che vanno fino a  $t = 1177^\circ$

$$c_t = 0,0317 + 0,000006t$$

e di conseguenza  $c = 0,0317 + 0,000012t$ ; ciò dà  $c = 0,0317$  a  $0^\circ$  e  $c = 0,0557$  a  $t = 2000^\circ$ .

Per il Pd, Violle ha trovato  $c = 0,05820 + 0,00002t$  fino a  $1265^\circ$ ; ha riconosciuto inoltre che la capacità termica dell'oro varia poco con la temperatura; le capacità termiche medie  $c_t$  sono le seguenti:

$$c_{100} = 0,0324 \quad c_{600} = 0,0326 \quad c_{900} = 0,0345 \quad c_{1000} = 0,0352$$

Pionchon ha pure studiato una serie di metalli fino a temperature elevate e ha ottenuto per la capacità termica  $c$ :

| $t$ | Ag      | Fe      | Ni      | Co      |
|-----|---------|---------|---------|---------|
| 0°  | 0,05758 | 0,11012 | 0,10836 | 0,10584 |
| 100 | 0,05854 | 0,11682 | 0,11283 | 0,11107 |
| 500 | 0,06648 | 0,17623 | 0,13274 | 0,14616 |

La dipendenza tra  $c$  e  $t$  è alquanto notevole per il ferro; fino a  $600^\circ$ , si osserva un aumento regolare di  $c$  conforme alla formula

$$c = 0,11012 + 0,000050633t + 0,000000164t^2$$

da  $600^{\circ}$  a  $720^{\circ}$  la capacità termica varia secondo un'altra legge; cresce fortemente fino a  $700^{\circ}$  e diminuisce poi rapidamente; a  $700^{\circ}$  si ha  $c = 0,3243$  e a  $720^{\circ}$ , soltanto  $c = 0,218$ : quest'ultimo valore si mantiene tra  $720^{\circ}$  e  $1000^{\circ}$ ; da  $1000^{\circ}$  a  $1200^{\circ}$ , si ha  $c = 0,1989$ . Noto è il fatto che precisamente a  $700^{\circ}$  il ferro perde il suo potere magnetico. Hartley e più recentemente Harker si sono occupati di questa questione. Harker ha trovato i seguenti valori per la capacità termica media  $c_m$  del ferro:

| $t$           | $c_m$  | $t$           | $c_m$  | $t$           | $c_m$  |
|---------------|--------|---------------|--------|---------------|--------|
| $200^{\circ}$ | 0,1175 | $600^{\circ}$ | 0,1396 | $900^{\circ}$ | 0,1644 |
| 300           | 0,1223 | 700           | 0,1487 | 1000          | 0,1557 |
| 400           | 0,1282 | 800           | 0,1597 | 1100          | 0,1534 |
| 500           | 0,1338 |               |        |               |        |

Behn ha studiato la capacità termica di vari metalli e della grafite a temperature molto basse (fino a  $-186^{\circ}$ ). Ha osservato in particolare per la grafite una rapidissima diminuzione di  $c$  al diminuire della temperatura, come dimostrano i seguenti numeri:

| $t$ | $+18^{\circ}$ | $0^{\circ}$ | $-79^{\circ}$ | $-186^{\circ}$ |
|-----|---------------|-------------|---------------|----------------|
| $c$ | 0,1730        | 0,1610      | 0,111         | 0,041          |

Dewar (1905), che utilizzava il calorimetro sopra citato con  $CO^2$  solida ( $-78^{\circ}$ ), aria liquida ( $-188^{\circ}$ ) e idrogeno liquido ( $-252,5^{\circ}$ ), è andato ancora oltre. Ha studiato il diamante, la grafite e il ferro. La prossima tabella fornisce le capacità termiche medie comprese tra le temperature indicate:

| Sostanze | $+18^{\circ}; -78^{\circ}$ | $-78^{\circ}; -188^{\circ}$ | $-188^{\circ}; -252,5^{\circ}$ |
|----------|----------------------------|-----------------------------|--------------------------------|
| Diamante | 0,0794                     | 0,0190                      | 0,0043                         |
| Grafite  | 0,1341                     | 0,0599                      | 0,0133                         |
| Ferro    | 0,463                      | 0,285                       | 0,146                          |

Vedremo nel § 15 che si è ottenuto, per il diamante a  $985^{\circ}$ ,  $c = 0,459$ ; questo numero è 100 volte maggiore del valore più piccolo trovato da Dewar. Con lo stesso calorimetro, Dewar ha studiato anche altre 19 sostanze (Argento, Ottone, Fe, S, Se, NaCl,  $CaCl^2$ ,  $AzH^4Cl$ , Naftalina, Paraffina, AgI, AgBr, AgCl, ecc.) e ha determinato  $c_m$  tra  $-188^{\circ}$  e diverse temperature. Tilden ha anche determinato  $c$  per le basse temperature, e l'ha espresso con la formula

$$c = c_0 + \frac{bt^2}{1 + at^2}$$

dove  $a$  e  $b$  sono due costanti.

Altre ricerche sulla variazione di  $c$  in funzione della temperatura sono state fatte recentemente, per i metalli, da Gäde (1902), Adler (Cromo, 1902), Schmitz (1903) e Stücker (1905).

La capacità termica del quarzo aumenta, secondo Pionchon, da 0,1737 a 0,305 per un aumento della temperatura da  $0^{\circ}$  a  $400^{\circ}$ ; rimane costante e uguale a 0,305 da  $400^{\circ}$  a  $1200^{\circ}$ .

H. F. Weber ha studiato la dipendenza tra  $c$  e  $t$ , per C, B e Si; ecco alcuni suoi valori:

| Bore    |        | Silicium |        | Graphite |        | Diamant |        |
|---------|--------|----------|--------|----------|--------|---------|--------|
| $t$     | $c$    | $t$      | $c$    | $t$      | $c$    | $t$     | $c$    |
| — 39°,6 | 0,1965 | — 39°,8  | 0,1360 | — 50°,3  | 0,1138 | — 50°,5 | 0,0635 |
| + 26,6  | 0,2382 | + 21,6   | 0,1697 | — 10,7   | 0,1437 | — 10,6  | 0,0955 |
| 76,7    | 0,2737 | 57,1     | 0,1833 | + 10,8   | 0,1604 | + 10,7  | 0,1138 |
| 125,8   | 0,3069 | 86,0     | 0,1901 | 61,3     | 0,1990 | 58,3    | 0,1532 |
| 177,2   | 0,3378 | 128,7    | 0,1964 | 138,5    | 0,2542 | 140,0   | 0,2218 |
| 233,2   | 0,3663 | 232,4    | 0,2029 | 249,3    | 0,3250 | 247,0   | 0,3026 |
|         |        |          |        | 641,9    | 0,4454 | 606,7   | 0,4408 |
|         |        |          |        | 977,9    | 0,4670 | 985,0   | 0,4589 |

La capacità termica del diamante aumenta del settuplo al crescere della temperatura; la differenza tra  $c$  per la grafite e  $c$  per il diamante raggiunge l'80% a  $-50^\circ$  ed è solo del 1,7% a  $980^\circ$ . Violle ha trovato che al di sopra di  $t = 1000^\circ$ , la capacità termica media della grafite tra  $0^\circ$  e  $t^\circ$  è  $c = 0,355 + 0,00006t$ .

Kunz (1904) ha studiato  $c$  per il carbone di legna ad alte temperature; ha ottenuto  $c = 0,243$  a  $435^\circ$ ,  $c = 0,363$  a  $1000^\circ$  e  $c = 0,382$  a  $1297^\circ$ .

Lindner (1903) ha trovato, per una serie di minerali, un aumento di  $c$  con la temperatura; questo aumento è particolarmente molto importante per la smithsonite, l'adularia, il topazio e la pirofina o pirite magnetica; per quest'ultima  $c = 0,1459$  a  $50^\circ$  e  $c = 0,1987$  a  $250^\circ$ .

De Heen, Batelli, Hess e Bogoiawlensky (1904) hanno studiato le sostanze organiche solide. Quest'ultimo ha riscontrato che quantità molto piccole di corpi estranei esercitano una grande influenza sulla capacità termica  $c$  delle sostanze organiche cristallizzate, specialmente in prossimità del punto di fusione;  $c$  diventa più piccola purificando gradualmente la sostanza. Quando la sostanza è pura,  $c$  dipende poco dalla temperatura e  $c = f(t)$  è una funzione lineare.

Regnault, Hirn, De Heen, Reis, Schiff, Schüller e molti altri hanno studiato la capacità termica  $c$  di diversi liquidi. In generale, nei liquidi,  $c$  aumenta anche con la temperatura. Hirn è giunto nelle sue ricerche fino a  $160^\circ$ , De Heen fino a temperature superiori a quelle critiche. Per l'alcol, Hirn ha trovato i seguenti valori:

|     |           |            |             |             |
|-----|-----------|------------|-------------|-------------|
| $t$ | $0^\circ$ | $80^\circ$ | $120^\circ$ | $160^\circ$ |
| $c$ | 0,42292   | 0,71125    | 0,85942     | 1,11388     |

De Heen ha constatato una brusca diminuzione della capacità termica al passaggio dalla temperatura critica, come mostrano i valori seguenti:

|                 |             |       |
|-----------------|-------------|-------|
|                 | $t$         | $c$   |
| Etere           | $180^\circ$ | 1,041 |
| Etere           | 185         | 0,547 |
| Anilina         | 170         | 1,500 |
| Anilina         | 175         | 0,773 |
| Etilene bromato | 215         | 0,852 |
| Etilene bromato | 220         | 0,233 |

Non citeremo qui altri risultati, che si troveranno nelle *Tabellen* di Landolt e Börnstein.

Schiff ha enunciato questa proposizione che, per i liquidi,  $c$  è una funzione lineare della temperatura  $t$ , e che, per gli omologhi, può essere rappresentata graficamente da rette parallele. Kourbatow (1903) ha mostrato che questa proposizione non è rigorosamente esatta; ha trovato che, per liquidi normali,  $c = f(t)$  è rappresentata da una curva a debole curvatura; per gli omologhi con peso molecolare quasi identico,  $c = f(t)$  è espresso da formule molto poco diverse tra loro.

Griffiths ha studiato molto attentamente la grandezza  $c$  dell'anilina, di cui ha consigliato l'uso, al posto dell'acqua, come liquido calorimetrico. Egli ha trovato

$$c = 0,5156 + 0,0004(t - 20) + 0,000002(t - 20)^2$$

prendendo per unità di calore un *rowland*, cioè un *therme* a  $15^\circ$ . Ma Bartoli ottenne per  $c$  numeri che differiscono sensibilmente da quelli di Griffiths; non considera pratica la proposta di utilizzare l'anilina come liquido calorimetrico, poiché possiede la proprietà di assorbire grandi quantità di acqua in aria umida. Kourbatow (1902) ha studiato pure l'anilina e ha trovato per  $c$  una funzione molto complicata della temperatura. Il calore specifico medio compreso tra  $22^\circ$  circa e  $1^\circ$  aumenta fino a  $t = 137^\circ$ , diminuisce fino a  $t = 158^\circ$  e quindi aumenta nuovamente.

Il mercurio presenta la strana particolarità che la sua capacità termica diminuisce all'aumentare della temperatura. Questo fatto è stato riconosciuto da Winkelmann, che ha fornito per  $c$ , tra  $19^\circ$  e  $142^\circ$ , la formula  $c = 0,03336 - 0,0000069t$ . Petterson e Hedelius hanno espresso dubbi sulla correttezza di questo risultato, ma è stato pienamente confermato dagli esperimenti di Naccari e Milthaler. Prendendo per  $t = 0^\circ$  il valore 0,33266 di Petterson, Milthaler ha dato la formula  $c = 0,033266 - 0,0000092t$ . I valori medi dei numeri di Winkelmann (fino a  $140^\circ$ ), di Naccari e di Milthaler sono i seguenti:

|               |            |            |             |             |             |             |
|---------------|------------|------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| $0^\circ$     | $20^\circ$ | $60^\circ$ | $100^\circ$ | $140^\circ$ | $180^\circ$ | $200^\circ$ |
| $c = 0,03333$ | $0,03319$  | $0,03290$  | $0,3262$    | $0,03233$   | $0,03203$   | $0,03189$   |

Nuove determinazioni di Bartoli e Stracciati (tra  $0^\circ$  e  $30^\circ$ ) ben concordano con i numeri di Winkelmann e Naccari. Barnes e Cooke (1903) hanno trovato per il mercurio tra  $0^\circ$  e  $84^\circ$  (secondo la scala del termometro ad azoto):

$$c = 0,0333458 - 1,074 \cdot 10^{-5}t + 0,00385 \cdot 10^{-5}t^2$$

prendendo come unità la caloria di  $15,5^\circ$ .

La capacità termica di alcuni liquidi super fusi è stata studiata da L. Brunner. Dewar (1904) e Alt (1904) hanno determinato  $c$  per i gas liquidi. Dewar ha trovato per l'azoto liquido  $c = 0,43$ ; per l'idrogeno liquido aveva dapprima indicato (1901) il valore  $c = 6$ ; ma ulteriori ricerche (1905) lo hanno portato a trovare  $c = 3,4$ . Alt ha trovato

$$\begin{array}{ll} \text{per l'ossigeno, tra } -200^\circ \text{ e } -183^\circ & c = 0,35 \\ \text{per l'azoto, tra } -280^\circ \text{ e } -196^\circ & c = 0,43 \end{array}$$

Regnault ha studiato la capacità termica delle *leghe*; ha riconosciuto che la capacità termica  $C$  di molte leghe può essere calcolata mediante la formula delle mescolanze, cioè supponendo che le parti costituenti la lega conservano la capacità termica che possiedono allo stato libero. Se  $c_i$  e  $p_i$  denotano rispettivamente le capacità termiche ed i pesi delle parti costituenti la lega, si ha:

$$C = \frac{\sum p_i c_i}{\sum p_i} = \frac{p_1 c_1 + p_2 c_2 + p_3 c_3 + \dots}{p_1 + p_2 + p_3 + \dots} \quad (4.24)$$

La legge espressa da questa formula porta talvolta il nome di Neumann. Si applica, ad esempio, alle leghe  $\text{PbSn}$ ,  $\text{PbSn}^2$ ,  $\text{PbSb}$ ,  $\text{BiSn}$ ,  $\text{BiSn}^3$ ,  $\text{BiSn}^2\text{Sb}$ ,  $\text{BiSn}^2\text{SbZn}^2$ . Spring ha trovato che la formula (24) è applicabile a leghe liquide di composizione  $\text{Pb}^p\text{Sn}^q$  ( $pp, q$  pari a 1, 2, ..., 6), a temperature notevolmente superiori a quella di fusione. Al contrario, tra i limiti  $100^\circ$  e  $360^\circ$ , la formula (24) non è appropriata; il valore medio osservato di  $C$  è risultato essere molto più alto di quello calcolato dalla formula (24). Spring ha anche notato qualcosa di analogo per leghe e amalgami facilmente fondibili. Così, ha trovato, ad esempio, per la lega Lippowitz, valori che a  $28^\circ$  raggiungevano  $c = 0,0634$ , mentre la formula (24) dà  $c = 0,0365$ . Tuttavia, Mazzotto ha ottenuto per questa lega  $c = 0,0354$ . Aubel spiega la discrepanza dei numeri di Spring con il fatto che quest'ultimo utilizzava il metodo di raffreddamento che è inapplicabile ai corpi solidi.

Schüz ha studiato una serie di leghe facilmente fondibili e amalgami dei metalli Sn, Pb, Zn, Na e K. Ha constatato, come ci si poteva aspettare, che a basse temperature  $C$  è più conforme alla formula (24); secondo lui questa formula è applicabile, tra i limiti  $-80^\circ$  e  $+20^\circ$ , a leghe facilmente fondibili. Lo stesso vale per le amalgami  $\text{Zn}^2\text{Hg}$ ,  $\text{Pb}^7\text{Hg}$ , nonché per gli amalgami al 10% di sodio e al 10,58% di potassio. Per altri amalgami, i valori di  $C$  prossimi a quelli calcolati dalla formula (24) si ottengono solo a temperature  $t > -40^\circ$ . Al di sotto dei  $-40^\circ$  si trovano variazioni che mostrano che a tali temperature una parte del mercurio si solidifica, liberando calore latente. Laborde ha studiato la capacità termica di alcune leghe di Fe e Sb, nonché di Fe e Al, e ha trovato che la formula (24) era valida.

N. N. Békétoff ha determinato la capacità termica del palladio (25,094 gr), dopo un assorbimento di 710 volte il suo volume di idrogeno (0,1418 gr). Se si applica la formula (24) a questa lega di palladio e idrogeno, si ottiene, per la capacità termica  $c$  dell'idrogeno, allo stato in cui è nel palladio, il valore  $c = 5,88$ . Dewar (1873) ha trovato il valore molto più piccolo  $c = 3,5$ . Avendo ottenuto, come abbiamo visto, per l'idrogeno liquido,  $c = 3,4$ , e anche per l'idrogeno allo stato gassoso (vedi § 12)  $c_p = 3,4$ , Dewar ha concluso che la capacità termica dell'idrogeno ha lo stesso valore per gli stati gassoso, liquido e occluso.

Bussy e Buignet sono stati i primi a dimostrare che la formula (24) fornisce generalmente valori troppo piccoli per miscele di liquidi. Schüller ha tuttavia evidenziato che la formula (24) è applicabile a miscele di liquidi indifferenti tra loro, ad esempio a miscele di cloroformio e  $\text{CS}^2$ , di cloroformio e benzene, di  $\text{CS}^2$  e benzene. Al contrario, non si applica affatto alle miscele contenenti alcol, come stabilito quasi contemporaneamente da Schüller, Dupré e Page. Quindi per le miscele di alcol e cloroformio accade che il valore di  $C$  osservato sia superiore del 15% a quello calcolato. Per miscele di alcol e acqua, a volte otteniamo  $C > 1$ , cioè la capacità termica della miscela è maggiore di quella di ciascuna delle parti costituenti. Di seguito riportiamo alcuni valori di Schüller (tra  $18^\circ$  e  $40^\circ$ ):

| $p$   | $C$ (osservato) | $C'$ (calcolato) | $C/C'$ |
|-------|-----------------|------------------|--------|
| 14,90 | 1,0391          | 0,9424           | 1,1026 |
| 20,00 | 1,0456          | 0,9227           | 1,1331 |
| 28,56 | 1,0354          | 0,8896           | 1,1639 |
| 35,22 | 1,0076          | 0,8638           | 1,1665 |
| 54,09 | 0,8826          | 0,7909           | 1,1159 |
| 73,90 | 0,7771          | 0,7172           | 1,0771 |
| 83,00 | 0,7188          | 0,6817           | 1,0515 |

Qui  $p$  è il numero di unità di peso di alcol contenute nelle 100 unità di peso della miscela con acqua. Lecher, Pagliani e Zettermann hanno ottenuto risultati simili per miscele di alcoli metilici, propilici e isobutilici con acqua.

La capacità termica delle soluzioni è stata studiata da Person, Schüller, J. Thomson, Marignac, Winkelmann, Mathias, Wrewski, Biron, Tammann, Magie, Puschl, Helmreich, Kalikinsky e altri.

Si è riscontrato che la capacità termica delle soluzioni non deve essere calcolata con la formula (24). Sia  $c$  la capacità termica di una sostanza, per esempio, un sale solido e supponiamo che  $p$  grammi di tale sostanza si dissolvono in 100 grammi di acqua. La formula

$$C' = \frac{100 + pc}{100 + p} \quad (4.25)$$

ci darà la capacità termica della soluzione calcolata secondo la regola delle miscele. Il valore osservato di  $C$  è inferiore al valore calcolato  $C'$ ; in alcuni casi, la capacità termica di  $(100 + p)$  gr della soluzione risulta essere inferiore al numero 100, cioè inferiore alla capacità termica dei 100 grammi di acqua che entrano in soluzione. Così, ad esempio, Schüller ha trovato per soluzioni di NaCl ( $c = 0.214$ ):

| $p$ | $C$    | $C'$   | $(100 + p) C$ |       |
|-----|--------|--------|---------------|-------|
| 5   | 0,9309 | 0,9626 | 97,71         | < 100 |
| 10  | 0,8901 | 0,8285 | 97,99         |       |
| 20  | 0,8304 | 0,8690 | 99,64         |       |
| 30  | 0,7897 | 0,8186 | 102,66        |       |

J. Thomsen è giunto a un risultato simile per soluzioni estese di tutta una serie di sali. Marignac ha riscontrato che la formula (25) dà valori esatti per le soluzioni zuccherine, se si introduce per  $c$  la capacità termica dello zucchero allo stato liquido (0,460); ha trovato per alcuni acetati  $C > C'$ .

Mathias ha proposto la formula  $C = (a+n/b+n) c$ , dove  $c$  indica la capacità termica del solvente (per l'acqua  $c = 1$ ),  $n$  il numero di equivalenti del solvente contenenti 1 equivalente della sostanza disciolta,  $a, b$  costanti il cui valore dipende dalla natura della sostanza disciolta; si ha per esempio

|          | $a$  | $b$  |           | $a$   | $b$   |
|----------|------|------|-----------|-------|-------|
| $SO^4H2$ | 2,5  | 7,4  | NaCl      | 11,45 | 20    |
| HCl      | 1,97 | 9,23 | $AzH^4Cl$ | 5,33  | 12,55 |
| NaOH     | 24   | 31,4 | Zucchero  | 8,78  | 19,77 |

Mathias ha mostrato che la sua formula si riconduce alla (25), se si ammette che la capacità termica  $c$  della sostanza disciolta dà nella soluzione  $c' = ac/b$ , e che il suo equivalente è allora  $b$  volte maggiore. D. P. Konovaloff ha misurato le capacità termiche di miscele di anilina e dimetil anilina con acidi acetico, butirrico e propionico; Biron ha studiato miscele di acido solforico e acqua.

Berthelot, Tammann, Puschil e altri ancora hanno studiato teoricamente la capacità termica delle soluzioni. Puschil ritiene che, nelle soluzioni, parte dell'acqua venga modificata in modo tale che la sua capacità termica diventa quella del ghiaccio (0,5).

Magie è giunto a questo importante risultato che la formula (25) si deve applicare a tutte le soluzioni di non elettroliti, e lo ha confermato con tutta una serie di ricerche. Ha fornito per le soluzioni di elettroliti la formula

$$c = c_0 + a - bp \quad (4.26)$$

dove  $c_0$  indice la capacità termica del solvente puro,  $a, b$  due costanti e  $p$  il grado di dissociazione dell'elettrolita disciolto. Questa formula è in accordo perfetto con i risultati ottenuti da Thomsen.

Indicheremo, per finire, che Vant'Hoff ha stabilito nelle sue *Leçons de Chimie théorique et physique*, parte III, una formula dovuta a Bakker che permette di calcolare la capacità termica  $c$  di un liquido, conoscendo la capacità termica a volume costante del suo vapore, il calore di vaporizzazione e il coefficiente di dilatazione alla temperatura di vaporizzazione. Per il mercurio e l'etere, si ottengono, mediante tale formula, valori molto vicini a quelli osservati.

## 11. Capacità termica dei gas

La quantità di calore necessaria al riscaldamento di un gas dipende in genere, molto più che per i corpi allo stato solido o liquido, dalle condizioni in cui avviene il riscaldamento stesso. Ciò si spiega con la proprietà posseduta dai gas di essere liberamente espandibili. Vedremo più avanti che il calore  $Q$ , assorbito da un corpo, viene utilizzato da un lato per produrre il suo riscaldamento, cioè per aumentare l'energia cinetica del movimento delle sue molecole e dei suoi atomi, dall'altro per compiere lavoro interno e esterno. Nei corpi allo stato solido o liquido, il lavoro esterno è in genere molto piccolo e, in pratica, il riscaldamento avviene quasi sempre nelle stesse condizioni, cioè a pressione costante. Nei gas, specie se la temperatura è molto lontana dal punto di liquefazione, il lavoro interno è molto piccolo, ma al contrario il calore speso per compiere il lavoro esterno può essere nullo oppure avere una grandezza positiva molto grande quando il gas si espande, o essere negativo quando il gas è compresso.

Tra i diversi valori che la capacità termica di un gas può assumere, sono di particolare interesse le grandezze  $c_p$  e  $c_v$  delle capacità termiche a pressione costante e a volume costante. Per i gas perfetti, la cui teoria studieremo più completamente nel seguito, abbiamo già stabilito alcune formule nel volume I, che abbiamo utilizzato ad esempio in Acustica. Se designiamo la tensione, il volume e la temperatura assoluta dell'unità di peso con  $p, v, T$ , si ha, per i gas perfetti,

$$pv = RT \quad (4.27)$$

dove  $R$  indica una quantità costante, cioè indipendente dallo stato del gas. Se si prende come unità di volume e pressione il metro cubo e la pressione di  $1 \text{ kg}$  su  $1 \text{ m}^2$  di superficie, si ha

$$R = \frac{29,27}{\delta} \quad (4.28)$$

dove  $\delta$  indica il peso specifico del gas rispetto all'aria. Abbiamo stabilito in precedenza la formula

$$c_p - c_v = AR \quad (4.29)$$

nella quale  $A$  è l'equivalente termico del lavoro, cioè approssimativamente  $1/425$ ;  $c_p$  e  $c_v$  si riferiscono a  $1 \text{ kg}$  di sostanza. Se si porta la (27,a) nella (28), si ottiene

$$c_p - c_v = \frac{20,27A}{\delta} = \frac{0,0688}{\delta} \quad (4.30)$$

I prodotti  $c_p\delta$  e  $c_v\delta$  rappresentano le capacità termiche di un volume di gas pari al volume di un chilogrammo di aria. Designando quest'ultimo con  $v_0$ ,  $c_p\delta/v_0$  rappresentano le capacità termiche dell'unità di volume del gas, che designeremo con  $\gamma_p, \gamma_v$ . La formula (29) dà

$$\gamma_p - \gamma_v = \frac{0,0688}{v_0} \quad (4.31)$$

altrimenti detto, la differenza delle capacità termiche a pressione costante e a volume costante, riferite all'unità di volume, è una quantità costante per tutti i gas perfetti, presi alla stessa pressione e alla stessa temperatura. A  $0^\circ$  e  $760 \text{ mm}$ , si ha  $v_0 = 0,7733$ , e di conseguenza

$$\gamma_p - \gamma_v = \frac{0,0688}{0,7733} = 0,0889 \quad (4.32)$$

Quando non si sono scelte le unità di volume e pressione, si ha la formula generale

$$\gamma_p - \gamma_v = \frac{AR_0}{v_0}$$



nella quale  $R_0$  è la costante della formula (27) e  $v_0$  il volume dell'unità di peso d'aria alla pressione e temperatura dell'unità di volume considerati del gas.

Si ricava dalla formula (29) per i gas perfetti

$$c_v = c_p - \frac{0,0688}{\delta} \quad (4.33)$$

con l'aiuto di questa formula,  $c_v$  può essere calcolato quando si trova  $c_p$ .

Abbiamo visto che il peso molecolare  $\mu$  di un gas è  $\mu = 28,88\delta$ . Moltiplicando la (29) per  $\mu$ , si ottengono a destra della differenza  $c_{\mu,p} - c_{\mu,v}$  delle capacità molecolari e a sinistra un valore costante:

$$c_{\mu,p} - c_{\mu,v} = 0,0688 \times 28,88 = 1,987 \quad (4.34)$$

*La differenza nelle capacità termiche molecolari a pressione costante e a volume costante è, per i gas perfetti, una grandezza costante, vicina a due piccole o due grandi calorie, a seconda che si assuma  $\mu$  in grammi o in chilogrammi di gas, indicando  $\mu$  il peso molecolare del gas ( $\mu = 2$  per l'idrogeno).*

Indichiamo il rapporto  $c_p/c_v$  con  $k$ . Questa grandezza entra nella formula della velocità  $V$  del suono

$$V = \sqrt{\frac{p}{d}k} \quad (4.35)$$

dove  $d$  indica la massa dell'unità di volume del gas.

Abbiamo già stabilito la formula di Poisson

$$pv^k = \text{cost} \quad (4.36)$$

che si riferisce al caso del cambiamento *adiabatico* di stato di un gas perfetto, cioè al cambiamento in cui non vi è scambio di calore tra il gas e i corpi circostanti. Tale è il caso di un'improvvisa compressione o espansione del gas. Il volume  $v$  e la temperatura  $T$  sono allora correlati dall'equazione

$$Tv^{k-1} = \text{cost} \quad (4.37)$$

Indichiamo con  $J$  la quantità totale di energia cinetica contenuta nell'unità di peso di un dato gas. Questa quantità è composta dall'energia  $J_u$  del moto di traslazione delle molecole, dall'energia del loro moto di rotazione, e dall'energia dei moti intramolecolari degli atomi o gruppi di atomi di cui è formata la molecola. Abbiamo stabilito, nel volume I, la relazione

$$\frac{J_u}{J} = \frac{3}{2}(k-1) \quad (4.38)$$

che dà il rapporto tra l'energia del moto di traslazione con la quantità totale di energia nel gas;  $J_u$  non può evidentemente essere superiore a  $J$ , e di conseguenza  $k-1$  non può essere maggiore di  $2/3$ ; si ha quindi

$$k \leq \frac{5}{3} = 1,666 \quad (4.39)$$

*La grandezza  $k$  non può superare il valore di 1,666.*

Dobbiamo porre  $J_u = J$  per i gas monoatomici; abbiamo allora

$$k = \frac{5}{3} \quad (4.40)$$

e inversamente se si trova per tali gas  $k = 3/5$ , ciò mostra che  $j_u = J$ , cioè che l'energia del moto di rotazione degli atomi o non esiste (è nulla o infinitamente piccola), oppure è indipendente dalla temperatura.

Per i gas biatomici o poliatomici, si ha  $J_u < J$  e, di conseguenza,  $k < 5/3$ . Maxwell, Boltzmann e altri ancora hanno cercato di stabilire teoricamente come la grandezza  $k$  dipende dal numero  $n$  di atomi che compongono la molecola. Per i gas biatomici, si ottiene

$$k = \frac{7}{5} = 1,4 \quad (4.41)$$

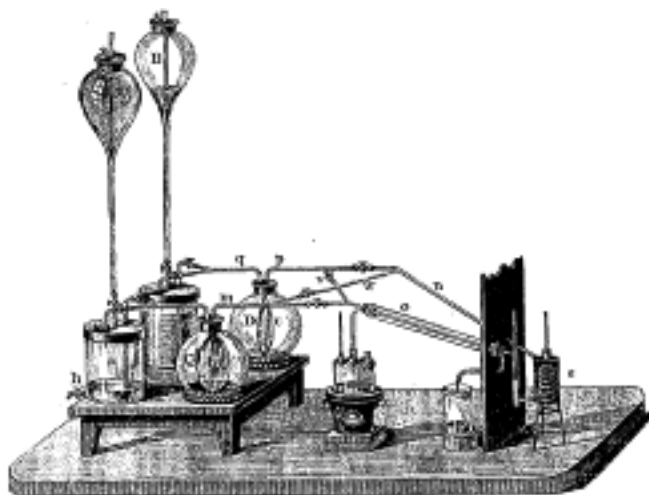
supponendo che la distanza tra due atomi che entrano nella composizione della molecola non possa cambiare; nel caso contrario, dobbiamo avere

$$k = \frac{4}{3} = 1,33 \quad (4.42)$$

Più il numero  $n$  è grande, più il rapporto  $J_u/J$  deve diminuire e così anche per il valore di  $k$ . Nei gas monoatomici, si ha  $J_u = J$ ; in quelli biatomici  $J_u = 3J/5$ , se  $k = 7/5$ , ma quando  $k = 4/3$  si ha  $J_u = J/2$ . La formula (37) mostra che se  $k$  è indipendente dalla temperatura per qualsiasi gas, il rapporto  $J_u/J$  rimane costante in un riscaldamento del gas. Ciò significa che il calore assorbito si divide in un rapporto costante tra l'energia del moto traslatorio delle molecole e l'energia degli altri movimenti che esistono nel gas, ad esempio nel rapporto  $\frac{3/5}{2/5} = \frac{3}{2}$  per i gas biatomici rispetto ai quali  $k = 1,40$ , o in due parti uguali quando  $k = 1,33$ . Torneremo su questa questione nel § 15.

## 12. Capacità termica dei gas a pressione costante

Le prime misure della capacità termica  $cp$  per diversi gas sono state eseguite da Crawford, Leslie, Lavoisier e Laplace, Clément e Desormes, Gay-Lussac. I risultati ottenuti da questi scienziati, tuttavia, avevano ben poco precisione. Nel 1812 apparve l'opera classica di Delaroche e Bérard, che diede i primi risultati degni di fiducia. Il dispositivo che hanno utilizzato è rappresentato in figura 92. Il gas da studiare riempie due vesciche  $b$  e  $c$  e un sistema di tubi, posti in figura a destra dei punti  $m$  e  $p$ . A questo sistema di tubi appartengono il tubo a spirale del calorimetro  $s$  e il tubo  $c$ , circondato da vapore di acqua bollente e utilizzato per il riscaldamento del gas che lo attraversa. L'intero strumento è costruito in modo tale che la stessa quantità di gas passi più volte attraverso il calorimetro, previo riscaldamento nel tubo  $c$ . Ci si arriva nel modo seguente. Le vesciche  $c, b$  sono sospese all'interno di recipienti ermeticamente chiusi  $C$  e  $D$ ; sono direttamente collegate ai tubi  $m$  e  $p$ , i cui prolungamenti formano i tubi  $n, e$ , che portano al calorimetro  $s$  e passano attraverso una parete verticale destinata a proteggere quest'ultimo dal riscaldamento diretto del sistema  $Me$ . Tra il tubo  $e$  e il calorimetro  $s$  c'è una parte verticale leggermente allargata, contenente un termometro. I tubi  $pn$  e  $me$  sono uniti tra loro per mezzo di tubi  $v, w$  disposti a croce; questa parte del sistema ha quattro rubinetti appartenenti rispettivamente ai tubi  $m, v, w$ . I tubi  $q$  partono dalle sfere  $C$  e  $D$  e vengono ad emergere nelle bottiglie  $a$  e  $d$ , dopo essersi divise ciascuna in due rami, uno dei quali penetra fin quasi al fondo del recipiente, mentre l'altro, corto, finisce sotto il coperchio stesso; questi rami sono dotati anche di rubinetti. Alle boccette  $a$  e  $b$  si uniscono, mediante tubi verticali provvisti in fondo di rubinetti, grandi contenitori  $A$  e  $B$ ; due tubi aperti ad entrambe le estremità passano attraverso i coperchi di  $A$  e  $B$  e arrivano quasi alle loro aperture inferiori. I recipienti  $A$  e  $B$  vengono riempiti con acqua, che può riversarsi nelle boccette  $a$  e  $d$ , e defluire da queste attraverso i rubinetti laterali  $h$ .



Il gas è espulso numerose volte da  $b$  in  $c$  e viceversa, e ogni volta si scalda in  $e$  e cede il suo calore in  $s$ . Consideriamo la disposizione rappresentata dalla figura, dove il gas si trova in  $b$ . L'acqua versata in  $A$  è stata tolta da  $a$  e si trova in  $d$  dopo il periodo precedente dell'esperienza; i rubinetti  $p, m$  sono aperti, quelli  $w, v$  chiusi; uno dei rubinetti laterali  $h$ , quello del recipiente  $a$ , è chiuso e l'altro, quello di  $d$  è aperto; il rubinetto del tubo verticale  $dB$  è aperto, quello di  $aA$  chiuso; il rubinetto del collegamento di destra (visto da  $s$ ) sopra  $d$  è aperto, il suo vicino è chiuso; inversamente, al di sopra del recipiente  $a$  il rubinetto del collegamento di sinistra è invece aperto. Disposto in tal modo lo strumento, l'acqua scorre uniformemente da  $A$  (recipiente di Mariotte) nel recipiente  $a$ , da dove espelle l'aria e la invia attraverso il tubo analogo a  $q$  in  $C$ . La vescica  $b$  viene così compressa e il gas in essa contenuto scorre nella direzione  $mesnp$  nella vescica  $c$ , che si espande ed espelle l'aria dal recipiente  $D$ ; quest'aria fuoriesce attraverso  $q$ , sale in bolle attraverso l'acqua della boccetta  $d$  che riempie poco a poco, comprimendo l'acqua che fuoriesce dal rubinetto laterale corrispondente ad  $h$ . Quando tutto il gas è passato da  $b$  in  $c$ ,  $A$  e  $d$  sono quasi vuoti, mentre  $a$  contiene acqua. Si versa allora acqua fresca in  $B$  e si dispongono tutti i rubinetti in modo che, ad esempio, quelli di  $m$  e  $p$  siano chiusi, quelli di  $w$  e  $v$  aperti. L'acqua ora scorre da  $B$  in  $d$ ; l'aria da  $d$  passa in  $D$ , il gas dalla vescica  $c$  nella  $b$  seguendo la direzione  $pvesnwm$ , e infine l'aria da  $C$  nella boccetta  $a$  attraverso il collegamento destro; l'acqua fuoriesce da questa boccetta attraverso il rubinetto laterale  $h$ . Da quanto detto si vede che, in entrambi i casi, il gas passa prima attraverso  $e$ , poi attraverso nel calorimetro  $s$ . Il manicotto  $e$  viene riscaldato dal vapore acqueo, che si forma in un recipiente mostrato in figura, e, dopo la condensazione, defluisce in un bicchiere. Il termometro posto verticalmente tra  $e$  ed  $s$  indica la temperatura del gas immediatamente prima che entri nel calorimetro. Questo termometro perde tuttavia calore per irraggiamento, per cui la sua temperatura è inferiore alla temperatura  $T$  che si deve considerare. Delaroche e Bérard presero  $T$ , alquanto arbitrariamente, uguale alla media delle temperature del vapore del manicotto e del termometro. Ad esempio, nel caso in cui il termometro segnava  $92,6^\circ$  e la temperatura del vapore era  $95,6^\circ$ , prendevano  $T = 94,1^\circ$ .

Il calorimetro riceve anche calore attraverso il tube  $e$ , a causa della conducibilità delle parti intermedie. Esperimenti, effettuati con riscaldamento del manicotto  $e$ , ma senza flusso di gas, hanno mostrato che il calorimetro si scaldava di  $2,7^\circ$ .

Ci limiteremo ad esporre brevemente le varie misure che Delaroche e Bérard hanno effettuato con l'apparato che abbiamo appena descritto. In primo luogo, hanno determinato il rapporto tra le capacità termiche di diversi gas con due metodi distinti, il metodo delle *temperature stazionarie* e quello delle *temperature variabili*.

Il primo metodo consiste nella determinazione del massimo innalzamento di temperatura del calorimetro, raggiungibile facendo circolare indefinitamente in quest'ultimo un determinato

gas a velocità costante. Sia  $P$  la quantità di gas in peso che scorre attraverso il calorimetro in un determinato intervallo di tempo (10 minuti, ad esempio),  $c_p$  la capacità termica del gas,  $T$  la sua temperatura all'ingresso nel calorimetro,  $\Theta$  la temperatura stazionaria di quest'ultimo,  $\tau$  la temperatura dell'aria ambiente, e  $w$  la quantità di calore che raggiunge il calorimetro in conseguenza della conducibilità dei tubi. Si ha allora  $Pc_p(T - \Theta) + w = a(\Theta - \tau)$ , dove  $a$  è un fattore di proporzionalità, il flusso che giunge al calorimetro, la cui temperatura è  $\Theta$  è stazionario, essendo uguale alla perdita che si può assumere proporzionale a  $\Theta - \tau$ . Esperienze preliminari con  $P = 0$  hanno dato, come detto,  $\Theta - \tau = 2,7^\circ$ ; si ha pertanto  $w = 2,7a$  e

$$Pc_p(T - \Theta) = a(\Theta - 2,7 - \tau) \quad (4.43)$$

Per un secondo gas, si ottiene  $P'c'_p(T' - \Theta') = a(\Theta' - 2,7 - \tau')$ , da cui si ricava il rapporto cercato  $c'_p/c_p$ .

Il secondo metodo consiste nel determinare il peso  $P$  del gas necessario per riscaldare il calorimetro di  $4^\circ$ . Utilizzando il metodo di compensazione Rumford, cioè raffreddando prima il calorimetro a  $2^\circ$  sotto la temperatura dell'aria ambiente, Delaroche e Bérard hanno completamente evitato la necessità di introdurre una correzione relativa alla perdita di calore del calorimetro per irraggiamento, effettuandosi il riscaldamento di quest'ultimo in modo uniforme. Abbiamo ora

$$Pc_p(T - \Theta) + w = 4C \quad (4.44)$$

dove  $\Theta$  indica la temperatura media del calorimetro e  $C$  la capacità termica dell'insieme di questo calorimetro. Per un secondo gas, si ha  $P'c'_p(T' - \Theta') + w = 4C$ , da cui

$$\frac{c'_p}{c_p} = \frac{P(T - \Theta)}{P'(T' - \Theta')}$$

Delaroche e Bérard hanno determinato la capacità termica  $c_p$  dell'aria con tre metodi:

1. Mediante la formula (42), determinando il coefficiente  $a$  da osservazioni sul raffreddamento del calorimetro lasciato a se stesso; ottennero  $c_p = 0,2898$ .

2. Mediante la formula (43), determinando la grandezza  $C$  e trascurando  $w$ ; hanno ottenuto  $c_p = 0,2697$ .

3. Per confronto del riscaldamento massimo prodotto prima da una corrente d'aria, poi da una corrente di acqua calda, nel metodo delle temperature stazionarie; hanno così trovato  $c_p = 0,2498$ .

La media dei tre numeri precedenti è  $c_p = 0,2669$ .

Indichiamo qui sotto alcuni valori di  $c_p$  per diversi gas, dalle misure di Delaroche e Bérard:

|                    | $c_p$  |                    | $c_p$  |
|--------------------|--------|--------------------|--------|
| Aria               | 0,2689 | Axoto              | 0,2754 |
| Ossigeno           | 0,2631 | Acido carbonico    | 0,2210 |
| Idrogeno           | 3,2936 | Ossido di carbonio | 0,2884 |
| Protossido d'azoto | 0,2369 | Etilene            | 0,4207 |

Le cause dell'imperfezione negli esperimenti di Delaroche e Bérard derivano dalla misura imprecisa della temperatura  $T$  del gas che entra nel calorimetro, dall'uso di vesciche attraverso le quali i gas possono diffondersi, dall'aria umida che si trova nelle sfere C e D che si mescola con il gas interno, infine, dall'uso della formula di Newton per grandi differenze di temperatura, vedi (42).

Dopo Delaroche e Bérard e prima di Regnault, le misure della capacità termica dei gas sono state effettuate da Haycraft, Delarive e Marcet, Apjour, Suermenn e Joule.

Nel 1862 apparve l'opera classica di Regnault, di cui parleremo ora. L'apparecchiatura utilizzata da Regnault presenta lievi modifiche, a seconda che si tratti di determinare il  $c_p$  per gas ad alta pressione o a bassa pressione. La figura 93 mostra l'apparato utilizzato per le alte pressioni. Una pompa aspira il gas mentre esce dai dispositivi dove è prodotto; una volta purificato ed essiccato, viene portato in un grande serbatoio metallico che chiameremo A, che può contenere circa 35 litri di gas ad alta pressione. Quando questa pressione è giudicata sufficiente, il gas viene fatto fluire continuamente attraverso dei tubi in una serpentina immersa in un bagno d'olio O, poi in un calorimetro C, da dove fuoriesce liberamente nell'aria. Il serbatoio A è in un grande recipiente pieno d'acqua, la cui temperatura rimane costante durante l'esperimento. Il peso  $P$  del gas, che scorre attraverso il calorimetro, è determinato dalla caduta di pressione del gas in A.

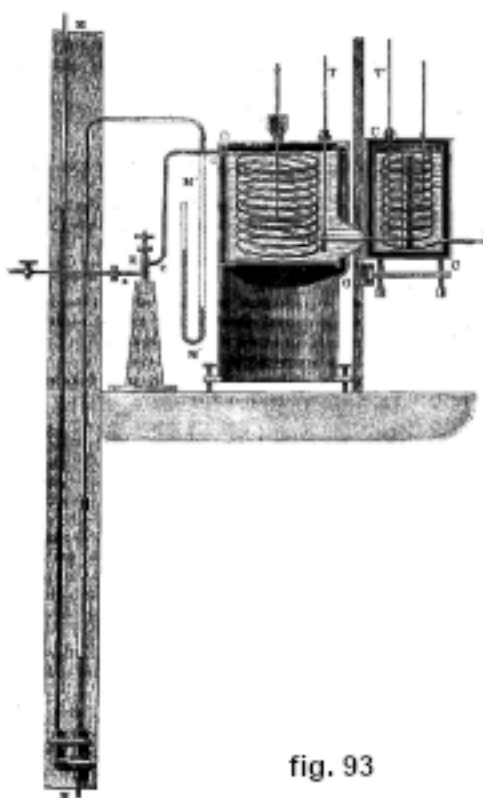


fig. 93

Se fosse applicabile la legge di Mariotte e se la capacità del serbatoio non variasse con  $h$ , il peso del gas contenuto in A alla pressione  $H$  sarebbe proporzionale a questa pressione; ma, essendo ciascuna delle condizioni precedenti realizzata solo approssimativamente, Regnault determinò con esperimenti preliminari come la quantità  $\Omega$  di gas contenuta nel serbatoio dipende dalla sua pressione  $H$ ; questa dipendenza può essere espressa da una formula empirica come

$$\Omega = a + bH + cH^2$$

dove  $a, b, c$  sono costanti. Diminuendo la pressione  $H$  nel serbatoio A, la velocità di scorrimento del gas attraverso lo strumento deve diminuire. Per ottenere un flusso uniforme di gas per tutta la durata dell'esperimento, Regnault ha interposto in R sulla corrente un particolare regolatore rappresentato separatamente (fig. g4) e poco dopo ha collegato al tubo  $cc$  un manometro a mercurio M. Il regolatore R è costituito da una vite  $r$  terminata in basso da una punta conica e in alto da un tamburo con divisioni, sul quale si effettuano le letture grazie a un indice laterale. Ruotando la testa della vite, l'apertura attraverso la quale passa il gas viene più o meno aumentata, e la sua pressione può così essere regolata prima che entri nel riscaldatore O, pressione che è misurata tramite il manometro M: le indicazioni di quest'ultimo devono

rimanere costanti durante l'esperimento. Nel dispositivo destinato alle misure a basse pressioni,  $M$  è sostituito da  $M'$ .

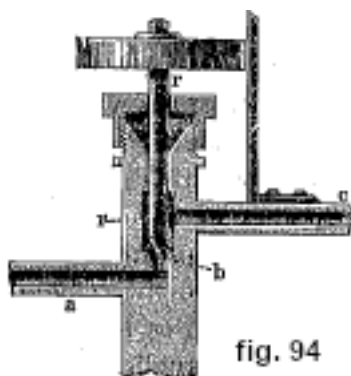


fig. 94

La serpentina immersa nel bagno d'olio è formata da un tubo di 10 metri di lunghezza e 8 millimetri di diametro interno. Regnault si assicurò, con esperimenti diretti, che il gas, nel suo percorso attraverso la serpentina, prendesse esattamente la temperatura del liquido che lo circonda e che è destinato a riscaldare. L'olio è riscaldato da una lampada ad alcool posta sotto la vasca e un agitatore circolare, azionato meccanicamente, rende costantemente uniforme la temperatura. La temperatura dell'olio, e di conseguenza quella del gas, è determinata utilizzando un termometro  $T$ . Uscendo dalla serpentina, il gas attraversa mediante un tubo uno schermo verticale e va nel calorimetro  $C$ , che racchiude anche una serpentina. Negli apparecchi destinati alle basse pressioni, la serpentina è sostituita da quattro scatole piatte, cilindriche, di ottone, comunicanti tra loro con tubi verticali. Ognuna di queste quattro scatole è divisa internamente da tramezzi, in modo da formare un canale a spirale. Il gas, percorrendo sia la serpentina, sia queste scatole, cioè tutte le circonvoluzioni che presentano, prende esattamente la temperatura dell'acqua nel calorimetro; quest'ultimo contiene anche un agitatore e un termometro. L'olio in  $O$  è riscaldato fino a  $100^\circ$  o  $200^\circ$ ; per la misura della capacità termica alle basse temperature, Regnault ha sostituito l'olio con una miscela refrigerante la cui temperatura era di  $-30^\circ$ .

Negli esperimenti ad alta pressione, Regnault ha adattato un tubo capillare all'estremità  $i$  del tubo uscente dal calorimetro. Ha quindi portato la pressione  $p$  del gas che scorre nel dispositivo fino a 4 atmosfere; questa pressione rimane costante in  $O$  e  $C$ , perché il passaggio della pressione del gas alla pressione atmosferica avviene solo all'interno del tubo capillare e nelle vicinanze della sua apertura, attraverso la quale fuoriesce il gas.

In alcuni esperimenti, Regnault ha posizionato il regolatore  $R$  non sul percorso del gas tra  $A$  e  $O$ , ma all'uscita del gas dal calorimetro: ha così ottenuto una corrente di gas uniforme attraverso il dispositivo. La pressione  $p$  del gas è quindi uguale alla pressione  $H$  nel serbatoio e di conseguenza diminuisce costantemente. Ma l'espansione del gas corrispondente a questa diminuzione di pressione avviene in  $A$ ; il gas scorre attraverso il calorimetro a pressione costante, per cui anche in questo caso è la quantità  $c_p$  che è misurata.

Si deve tenere conto, nel calcolo della capacità termica  $c_p$ , che il calorimetro, durante l'esperimento, perde calore per irraggiamento e ne guadagna per conducibilità delle parti che lo collegano al bagno d'olio  $O$ . L'andamento dell'osservazione completa è quindi il seguente: quando la temperatura del bagno  $O$  è divenuta costante, si osserva ogni minuto, per 10 minuti, la temperatura  $\theta$  del calorimetro e quella  $\tau$  dell'aria ambiente; siano  $\theta_0$  e  $\tau_0$  i valori medi delle dieci letture di queste grandezze e  $\delta\theta_0$  la variazione media della temperatura del calorimetro, che è positiva all'aumentare di  $\theta$ . In questo caso, possiamo porre  $\delta\theta_0 = K + a(\tau_0 - \theta_0)$ , dove  $K$  denota l'aumento di temperatura del calorimetro risultante dall'afflusso di calore per conducibilità. Dopo la decima osservazione, il gas viene lanciato nell'apparecchio, e ogni minuto si osservano la temperatura del calorimetro e quella dell'aria ambiente. Prendendo le medie aritmetiche

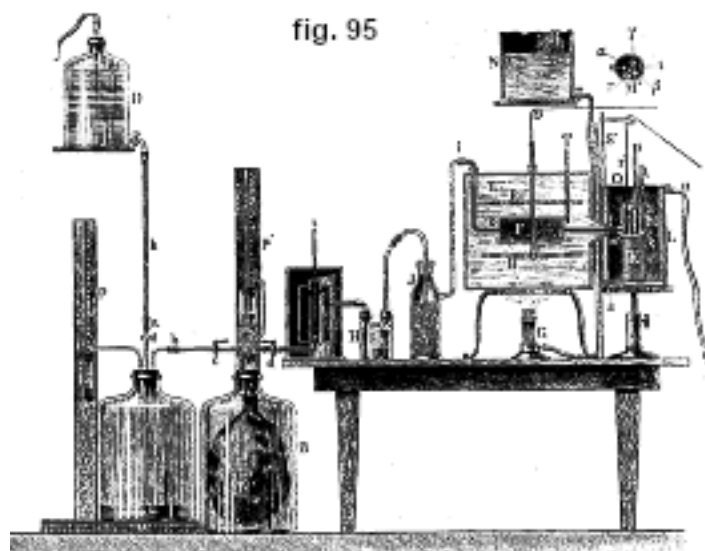
di due letture successive, si ottengono le temperature medie  $\theta_1, \theta_2, \theta_3, \dots, \theta_n$  del calorimetro e le temperature medie  $\tau_1, \tau_2, \tau_3, \dots, \tau_n$  dell'aria ambiente per ciascuno degli  $n$  minuti durante i quali si ha il flusso di gas attraverso il calorimetro. Quando questa corrente viene interrotta, le osservazioni continuano ancora per 10 minuti; siano ora  $\theta'_0, \tau'_0$  i valori medi e  $\delta\theta'_0$  la variazione media della temperatura del calorimetro durante un minuto. L'equazione  $\delta\theta'_0 = K + a(\tau'_0 - \theta'_0)$  corrisponde a quella della prima fase. Queste due equazioni permettono di determinare le grandezze costanti  $K$  e  $a$ . Si calcolano allora, per ciascuno degli  $n$  minuti durante i quali il gas ha attraversato il calorimetro, le grandezze  $\delta\theta_i = K + a(\tau_i - \theta_i)$ , ( $i = 1, 2, 3, \dots, n$ ). La somma delle grandezze  $\delta\theta_i$ , cioè  $\sum_1^n \delta\theta_i$  fornisce l'aumento di temperatura del calorimetro che non proviene dal flusso del gas. Questa somma, che può essere anche una grandezza negativa, deve essere sottratta dalla temperatura  $\Theta_2$  osservata alla fine degli  $n$  minuti quando il flusso di gas è cessato, per conoscere l'aumento di temperatura del calorimetro prodotto dal gas. Sia  $\Theta_1$  la temperatura del calorimetro nel momento in cui inizia la corrente di gas e  $C$  la capacità termica del calorimetro. Il calorimetro ha ricevuto dal gas il calore  $C(\Theta_2 - \sum \delta\theta_1 - \Theta_1)$ ; d'altra parte, il peso  $P$  del gas si è raffreddato dopo la temperatura iniziale  $T$  del riscaldatore fino alla temperatura del calorimetro, che è  $\theta_1, \theta_2, \theta_3, \dots, \theta_n$  in ognuno degli  $n$  minuti del flusso; il gas ha quindi ceduto calore come se tutta la massa si fosse raffreddata fino alla media  $\sum \theta_i/n$  di queste  $n$  temperature. Otteniamo così l'equazione

$$Pc_p \left( T - \frac{\sum \theta_i}{n} \right) = C (\Theta_2 - \sum \delta\theta_1 - \Theta_1)$$

che determina  $c_p$ .

Torneremo in seguito sui risultati delle esperienze di Regnault.

E. Wiedemann è riuscito a determinare  $c_p$  per diversi gas e a diverse temperature, servendosi di uno strumento di dimensioni molto ridotte. La caratteristica essenziale di questo strumento consiste il riscaldamento e raffreddamento del gas non avvengono più in lunghe serpentine, ma in recipienti relativamente piccoli, riempiti con trucioli di rame o argento: il gas si trova così a contatto con una notevole superficie, che serve al suo riscaldamento o raffreddamento. Il dispositivo di Wiedemann è rappresentato in figura 95. Il gas è racchiuso in una grande sacca di gomma spessa della capacità di 20 litri, da dove viene espulso con il metodo di Delaroche e Bérard: l'acqua scorre da D in A, facendo passare l'aria da A in B. I manometri ad acqua P e P' servono a determinare la pressione in A e in B. La quantità di gas che fuoriesce da C è determinata dal peso dell'acqua passata per A, dalle indicazioni dei manometri P e P', e dalla temperatura del gas che viene misurata nello strumento *efg* dal termometro *t*. Il gas attraversa la bocchetta di vetro H, che contiene acido solforico o mercurio e rende più facile seguire la velocità del flusso del gas, quindi il recipiente J riempito di perle di vetro, responsabili di trattenere le tracce di acido che potrebbero mescolarsi con il gas in H. Il gas raggiunge quindi il riscaldatore F, formato da un tubo di rame lungo 11 cm e di diametro 4 cm e riempito con trucioli di rame; questo riscaldatore è circondato da acqua o paraffina fusa; R è un agitatore, T un termometro. Il gas, all'uscita del riscaldatore, entra in un piccolo calorimetro d'argento M, installato sulla rete metallica del cilindro K e posto nel recipiente L, tra le doppie pareti dal quale cola, in direzione *Nssug*, una corrente d'acqua proveniente da N. L'altezza del calorimetro è 5,5 cm, la sua larghezza 4,2 cm e lo spessore della sua parete d'argento di 0,35 mm; contiene solo 60 grammi di acqua.



La sezione trasversale del calorimetro è disegnata separatamente in M' nella figura. Contiene un piccolo agitatore  $r$  e tre cilindri verticali d'argento  $\alpha, \beta, \gamma$  alti  $41\text{ mm}$  e larghi  $9\text{ mm}$ ; questi cilindri sono completamente riempiti con trucioli d'argento. Il gas entra nel cilindro  $\alpha$  dal basso, poi nel cilindro  $\beta$  dall'alto, di nuovo dal basso nel cilindro  $\gamma$  e infine fuoriesce all'esterno attraverso il tubo  $p$ .

Regnault ha trovato i seguenti valori per la capacità termica media di diversi gas tra  $20^\circ$  e  $200^\circ$ .

| Gas                         | Capacità termica a pressione costante riferita  |                                 |
|-----------------------------|---|---------------------------------|
|                             | a pesi uguali ( $c_p = 1$<br>per l'acqua) $c_p$ | a volumi uguali<br>$c_p \delta$ |
| Aria                        | 0,2375  | 0,2375                          |
| Azoto                       | 0,2438  | 0,2365                          |
| Ossigeno                    | 0,2175  | 0,2405                          |
| Idrogeno                    | 3,4090  | 0,2359                          |
| Ossido di carbonio          | 0,2450  | 0,2376                          |
| Biossido d'azoto            | 0,2317  | 0,2406                          |
| Protossido d'azoto          | 0,2262  | 0,3447                          |
| Cloro                       | 0,1210  | 0,3964                          |
| Acido carbonico             | 0,2169  | 0,3307                          |
| Ammoniaca                   | 0,5084  | 0,2998                          |
| Acido solforoso             | 0,1544  | 0,3414                          |
| Metano                      | 0,5929  | 0,3277                          |
| Etilene                     | 0,4045  | 0,3909                          |
| Etere cloridrico $C^2H^5Cl$ | 0,2238  | 0,6096                          |

L'ultima colonna contiene i valori  $c_p \delta$ , dove  $\delta$  indica la densità del gas rispetto all'aria, cioè le capacità termiche di volumi uguali di gas, questi volumi essendo scelti uguali al volume dell'unità di peso dell'aria. I valori nell'ultima colonna, che si riferiscono a gas molto lontani dal loro punto di liquefazione, come  $Az^2$ ,  $O^2$ ,  $H^2$ , CO e  $AzO$ , sono quasi uguali tra loro. Questo ci permette di enunciare la seguente legge: *volumi uguali di gas perfetti hanno, a una data pressione, la stessa capacità termica*. Questi volumi uguali contengono, secondo la legge di Avogadro, lo stesso numero di molecole; ne consegue quindi che *la capacità termica molecolare è la stessa per tutti i gas perfetti*. Se ne deduce, per i gas biatomici elementari, che *la capacità termica atomica di tutti i gas perfetti biatomici elementari è la stessa*.



| Gas    | $c_p$  | Peso atomico | Capacità termica atomica |
|--------|--------|--------------|--------------------------|
| $O^2$  | 0,2175 | 16           | 3,480                    |
| $Az^2$ | 0,2438 | 14           | 3,413                    |
| $H^2$  | 3,4090 | 1            | 3,409                    |

I valori ottenuti da Wiedemann sono molto vicini, per la maggior parte, a quelli di Regnault, se apportiamo la correzione relativa all'influenza della temperatura sulla capacità termica dell'acqua, non essendo la temperatura la stessa nei due osservatori.

Dopo l'introduzione di questa correzione, si ottengono i valori seguenti:

| Gas                | $c_p$ tra 0° e 200° |              |
|--------------------|---------------------|--------------|
|                    | Regnault            | E. Wiedemann |
| Aria               | 0,2386              | 0,2391       |
| Idrogeno           | 3,424               | 3,413        |
| Ossido di carbonio | 0,2426              | 0,2461       |
| Acido carbonico    | 0,2171              | 0,2175       |
| Protossido d'azoto | 0,2272              | 0,2271       |
| Etilene            | 0,4058              | 0,4186       |
| Gas di ammoniaca   | 0,5106              | 0,5314       |

Tumlirz (1900) ha ottenuto  $c_p = 0,4741$  per il vapor acqueo.

E. Wiedemann ha trovato che le sostanze, che hanno un calore specifico elevato allo stato liquido hanno anche un alto  $c_p$  allo stato gassoso. Ha pure riconosciuto che l'influenza della temperatura sul calore specifico  $c$  dipende poco dallo stato di aggregazione e che aumenta con la grandezza  $c$ .

L'influenza della temperatura sulla capacità termica  $c_p$  è stata studiata da Regnault e E. Wiedemann. Regnault ha trovato che  $c_p$  è indipendente dalla temperatura per l'aria e l'idrogeno. Così, ha ottenuto per l'aria le seguenti capacità termiche medie:

|             |                 |
|-------------|-----------------|
| −30° a +10° | $c_p = 0,23771$ |
| 0° a 100°   | 0,23741         |
| 0° a 200°   | 0,23751         |

E. Wiedemann ha trovato pure che  $c_p$  è indipendente dalla temperatura per l'aria, l'idrogeno e l'ossido di carbonio. Questo risultato è stato confermato per l'aria a temperature molto basse da Witkowski, seguendo un metodo simile a quello di Regnault e E. Wiedemann per primo, utilizzò un termoelemento per misurare la temperatura, e trovò così, per l'aria, che  $c_p$  non dipende da  $t$  fino a  $-140^\circ$ . Da allora, Holborn e Austin (1905), che hanno utilizzato anche un termoelemento, hanno evidenziato per la prima volta in modo manifesto una dipendenza tra la quantità  $c_p$  e la temperatura, per Az, O e l'aria. I valori medi di  $c_p$  che hanno trovato sono i seguenti:

| Temperatura    | Azoto  | Ossigeno | Aria   |
|----------------|--------|----------|--------|
| tra 20° e 440° | 0,2419 | 0,2240   | 0,2377 |
| 20° e 630°     | 0,2464 | 0,2300   | 0,2426 |
| 20° e 800°     | 0,2497 | —        | —      |

Tra 0° e  $t^\circ$ , il valore medio di  $c_p$  è

$$c_p = c_0 (1 + 0,00004t) \quad (4.45)$$

Si ottiene un risultato diverso con i gas facilmente liquefabili. Regnault ha trovato per  $CO^2$ :

|                               |                |
|-------------------------------|----------------|
| tra $-30^\circ$ e $+10^\circ$ | $c_p = 0,1843$ |
| $+10^\circ$ e $100^\circ$     | $0,2025$       |
| $+10^\circ$ a $210^\circ$     | $0,2169$       |

Se ne deducono i valori seguenti della capacità termica  $c_p$  a diverse temperature per  $CO^2$ :

|             |                |
|-------------|----------------|
| $0^\circ$   | $c_p = 0,1870$ |
| $100^\circ$ | $0,2145$       |
| $200^\circ$ | $0,2396$       |

La grandezza  $c_p$  cresce rapidamente al crescere della temperatura. E. Wiedemann dà i risultati seguenti:

| Gas                | $c_p$ alla temperatura $t$ | $0^\circ$ | $100^\circ$ | $200^\circ$ |
|--------------------|----------------------------|-----------|-------------|-------------|
| Acido carbonico    | $0,1952 + 0,000229t$       | $0,1952$  | $0,2169$    | $0,2387$    |
| Etilene            | $0,3364 + 0,000825t$       | $0,3364$  | $0,4189$    | $0,5015$    |
| Protossido d'azoto | $0,1983 + 0,000230t$       | $0,1983$  | $0,2212$    | $0,2442$    |
| Gas di ammoniaca   | $0,5009 + 0,000310t$       | $0,5009$  | $0,5319$    | $0,5629$    |

La differenza delle grandezze  $c_p$  a  $0^\circ$  e a  $200^\circ$  raggiunge il 49% per l'etilene.

Holborn e Henning hanno pure studiato la  $CO^2$  e hanno trovato per la sua capacità termica vera i valori seguenti:

|                |             |             |             |             |             |
|----------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| $t=0^\circ$    | $100^\circ$ | $200^\circ$ | $400^\circ$ | $600^\circ$ | $800^\circ$ |
| $c_p = 0,2028$ | $0,2161$    | $0,2285$    | $0,2502$    | $0,2678$    | $0,2815$    |

Questi valori danno la formula

$$c_p = 0,2028 + 0,0001384t - 0,00000005t^2$$

Holborn e Henning (1905) hanno determinato il rapporto tra le capacità termiche medie del vapore acqueo ( $p = 1$  atmosfera) e dell'aria e hanno calcolato la capacità termica media del vapore acqueo, adottando per l'aria la formula (43, a) e prendendo  $0,2355$  per il valore di Regnault compreso tra  $20^\circ$  e  $200^\circ$ . Hanno ottenuto i seguenti valori:

| Temperatura                   | Vapore acqueo/aria | Vapore acqueo |
|-------------------------------|--------------------|---------------|
| tra $110^\circ$ e $270^\circ$ | $1,940$            | $0,4639$      |
| $110^\circ$ e $440^\circ$     | $1,958$            | $0,4713$      |
| $110^\circ$ e $620^\circ$     | $1,956$            | $0,4717$      |
| $110^\circ$ e $820^\circ$     | $1,998$            | $0,4881$      |

L'influenza della pressione  $p$  sulla capacità termica  $c_p$  è stata studiata da Regnault per aria, idrogeno e  $CO^2$ . Ha scoperto che *la capacità termica  $c_p$  di questi gas è indipendente dalla pressione*. Gli esperimenti di Joly, di cui parleremo più avanti, hanno già sollevato dubbi sull'accuratezza di questo risultato. Le conclusioni che si ricavano dagli esperimenti di Lussana, pubblicate a partire dal 1894 in una serie di memorie, contraddicono completamente quanto formulato da Regnault. Il dispositivo di Lussana è costituito da due cilindri in ferro A e B, il primo dei quali contiene il gas da studiare e il secondo è riempito di mercurio. Alzando e abbassando alternativamente i due cilindri, il gas viene fatto passare da A a B e viceversa, e,

nel percorso da A a B, attraversa il riscaldatore e il calorimetro; al suo ritorno da B ad A, il flusso avviene direttamente. Nei suoi primi esperimenti Lussana portò la pressione del gas nell'apparato a 45 atmosfere e studiò così aria, idrogeno, metano, acido carbonico, etilene e biossido di azoto. Ha trovato che la capacità termica  $c_p$  aumenta molto rapidamente per tutti i gas, all'aumentare della pressione  $p$ , e che  $c_p$  può essere espresso dalla formula empirica

$$c_p = a + b(p - 1) \quad (4.46)$$

Il valore numerico delle costanti  $a, b$  è il seguente:

| Gas               | $a$     | $b$       |
|-------------------|---------|-----------|
| Aria              | 0,23707 | 0,001498  |
| Idrogeno          | 3,4025  | 0,013300  |
| Metano            | 0,5915  | 0,003463  |
| Acido carbonico   | 0,20130 | 0,0019199 |
| Etilene           | 0,40387 | 0,0016022 |
| Biossido di azoto | 0,22480 | 0,0018364 |

La pressione  $p$  è espressa in atmosfere. Questi valori danno l'aumento percentuale della grandezza  $c_p$  per un aumento della pressione da 1 a 4 atmosfere:

|          |     |                   |     |
|----------|-----|-------------------|-----|
| Aria     | 21% | Acido carbonico   | 38% |
| Idrogeno | 15% | Etilene           | 12% |
| Metano   | 23% | Biossido di azoto | 33% |

Lussana ha dato per la capacità termica  $\gamma_p$  dell'unità di volume la formula

$$\gamma_p = a' + b'(p - 1) + c'(p - 1)^2 \quad (4.47)$$

dove si ha, per esempio per l'aria

$$a' = 0,00039078 \quad b' = 0,00027523 \quad c' = 0,0000020614$$

Avendo leggermente modificato la costruzione del suo dispositivo, Lussana ha studiato  $c_p$  a pressioni fino a 106 atmosfere e a temperature varianti da 73° a 210°. La prima serie di esperimenti, a 78° e a pressioni da 31,5 atm a 103,25 atm, diede per l'aria la formula

$$c_p = 0,23702 + 0,0015504(p - 1) - 0,0000019591(p - 1)^2$$

Se i risultati di questi lavori saranno verificati, avranno grandissima importanza. Lussana (1896) studiò anche  $c_p$  per l'acido carbonico a diverse temperature  $t$  e pressioni  $p$ . Daremo alcuni dei valori numerici di  $c_p$  ( $p$  in atmosfere):

| $p$   | 13,2°  | 38,0°  | 67,6°  | 98,1°  | 114,9° |
|-------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 24,25 | —      | 0,2882 | 0,2465 | —      | —      |
| 54,10 | 0,7301 | 0,3257 | 0,2753 | —      | —      |
| 61,70 | 0,8900 | 0,4384 | 0,3227 | 0,3172 | 0,3133 |
| 75,80 | 1,4713 | 0,7315 | 0,4842 | 0,4615 | 0,3854 |
| 85,40 | 2,1096 | 0,9954 | —      | 0,5972 | 0,5324 |
| 86,90 | —      | —      | 0,6832 | —      | —      |

In un lavoro più recente (1897), Lussana ha ottenuto un'influenza di  $p$  su  $c_p$  in generale un poco minore.

Le capacità termiche molecolari  $c_{\mu,p}$  e  $c_{\mu,v}$  sono rispettivamente uguali a  $\mu c_p$  e  $\mu c_v$ , dove  $\mu$  indica il peso molecolare. Abbiamo già detto che i gas perfetti hanno la stessa capacità termica molecolare. Moltiplicando per 2 le capacità termiche atomiche di ossigeno, azoto e idrogeno, otteniamo le capacità termiche molecolari a pressione costante:

$$c_{\mu,p} = \begin{matrix} O^2 & Az^2 & H^2 \\ 6,96 & 6,83 & 6,82 \end{matrix}$$

Altri valori numerici verranno citati in seguito. La quantità  $c_{\mu,p} = \mu c_p$  aumenta con la temperatura, così come  $c_p$ . Le Chatelier pensa che si possa porre per tutti i gas e per tutti i vapori

$$c_{\mu,p} = 6,5 + aT \quad (4.48)$$

dove  $T$  indica la temperatura assoluta e  $a$  una costante che, per  $H^2$ ,  $Az^2$ ,  $O^2$  e CO, è vicina a 0,0010; per i gas, le cui molecole hanno una struttura più complessa,  $a$  è maggiore di questo numero, per esempio:

$$a = \begin{matrix} AzH^3 & CO^2 & C^2H^4 & CHCl^3 & C^6H^6 & (C^2H^5)^2O \text{ (etere)} \\ 0,0071 & 0,0084 & 0,0137 & 0,0305 & 0,0510 & 0,0738 \end{matrix}$$

La formula (46) fornisce valori molto elevati per la capacità termica molecolare a temperature molto elevate. Nel prossimo paragrafo, mostreremo gli esperimenti che hanno effettivamente dato grandi valori per  $c_{\mu,v}$  a temperature molto elevate. La relazione tra  $c_{\mu,p}$  e  $c_{\mu,v}$  è, almeno per i gas perfetti, data dalla formula (33).

### 13. Capacità termica dei gas a volume costante

Tutti i metodi per determinare la capacità termica  $c_v$  possono essere organizzati in tre gruppi. Al gruppo I appartiene la misura di  $c_v$  mediante il calcolo, per mezzo della formula che determina l'entità della differenza  $c_p - c_v$ ; questa formula dà  $c_v$ , noto  $c_p$ . Il gruppo II è formato dalle misure sperimentali dirette della grandezza  $c_v$ . Associamo al gruppo III tutti i metodi di misura sperimentale della quantità  $k = c_p/c_v$  conoscendo  $k$  e  $c_p$ , si trova  $c_v$ . Considereremo in questo paragrafo solo i primi due gruppi.

I. Determinazione di  $c_p$  mediante la formula che dà  $c_p - c_v$ . - Per i gas perfetti, si ha la formula, si veda (28) e (29).

$$c_v = c_p - AR = c_p - \frac{0,0688}{\delta} \quad (4.49)$$

dove  $\delta$  indica la densità riferita all'aria. Prendendo  $c_p = 0,2388$  per l'aria, si ha, nel caso di questo gas ( $\delta = 1$ ),  $c_v = 0,2388 - 0,0588 = 0,1700$ .

Si può determinare  $c_v$  nello stesso modo per qualche altro gas, e conoscendo  $c_p$  e  $c_v$ , calcolare  $k = c_p/c_v$ , quindi anche il rapporto tra l'energia  $J_u$  del moto di traslazione e la quantità totale di energia  $J$  nel gas, per mezzo della (37). Si ottengono così, ad esempio, i valori seguenti:

| Gas                | $\delta$ | $c_p$  | $c_v$  | $k = \frac{c_p}{c_v}$ | $\frac{J_u}{J} = \frac{2}{3}(k-1)$ |
|--------------------|----------|--------|--------|-----------------------|------------------------------------|
| Aria               | 1        | 0,2388 | 0,1700 | 1,404                 | 0,606                              |
| Ossigeno           | 1,1056   | 0,2185 | 0,1563 | 1,398                 | 0,597                              |
| Azoto              | 0,9713   | 0,2446 | 0,1738 | 1,407                 | 0,611                              |
| Idrogeno           | 0,0693   | 3,4240 | 2,4269 | 1,408                 | 0,614                              |
| Ossido di carbonio | 0,9678   | 0,2442 | 0,1732 | 1,410                 | 0,615                              |

Regnault e E. Wiedemann hanno trovato che  $c_p$  è indipendente dalla temperatura per l'aria, l'idrogeno e il monossido di carbonio. La formula 1(47) mostra che  $c_v$  è indipendente dalla temperatura anche per i cosiddetti gas permanenti. Per  $CO^2$  e altri gas  $c_v$  aumenta con la temperatura: anche  $c_v$  deve quindi crescere purché la formula (47) sia applicabile ai gas considerati. I valori di E. Wiedemann citati danno

| Gas              | Temperatura | $c_v$  | $k$   | $\frac{J_u}{J}$ |
|------------------|-------------|--------|-------|-----------------|
| Acido carbonico  | 0°          | 0,1493 | 1,303 | 0,4545          |
|                  | 100         | 0,1722 | 1,263 | 0,3945          |
| Biossido d'azoto | 0           | 0,1530 | 1,265 | 0,442           |
|                  | 100         | 0,1760 | 1,256 | 0,384           |
| Gas ammonio      | 0           | 0,3853 | 1,299 | 0,448           |
|                  | 100         | 0,4163 | 1,277 | 0,413           |
| Etilene          | 0           | 3,2658 | 1,266 | 0,399           |
|                  | 100         | 0,3483 | 1,202 | 0,303           |

Se  $c_p$  è effettivamente indipendente da  $p$ , come rilevato da Regnault,  $c_v$  deve, secondo la formula (47) essere anche indipendente da  $p$ . Se i risultati trovati da Lussana sono esatti,  $c_v$  deve aumentare con la pressione  $p$ .

La formula (33) fornisce approssimativamente

$$c_{\mu,v} = c_{\mu,p} - 2$$

I valori numerici di  $c_{\mu,p}$  indicati in precedenza danno, per la capacità termica molecolare a volume costante:

$$c_{\mu,v} = \begin{matrix} O^2 & Az^2 & H^2 \\ 4,96 & 4,83 & 4,82 \end{matrix}$$

La formula (46) è applicabile solo ai gas che si differenziano poco dalle leggi di Boyle e Gay-Lussac. Stabiliremo in seguito la formula seguente, che si applica a tutti i corpi naturali

$$c_p - c_v = AT \frac{\partial v}{\partial t} \frac{\partial p}{\partial t} \quad (4.50)$$

dove  $A$  indica, come nella (47), l'equivalente termico del calore,  $T$  la temperatura assoluta. Per i gas perfetti, si ha  $pv = RT$ , da cui  $v = \frac{RT}{p}$ ,  $p = \frac{RT}{v}$ ,  $\frac{\partial v}{\partial t} = \frac{R}{p}$ ,  $\frac{\partial p}{\partial t} = \frac{R}{v}$ , e, pertanto,  $c_p - c_v = AT \frac{R^2}{pv} = AR$  (poiché  $RT = pv$ ); cioè che si ottiene di nuovo la formula (47). Conformemente alle notazioni adottate, abbiamo

$$\frac{\partial v}{\partial t} = v_0 \alpha_v \quad \frac{\partial p}{\partial t} = p_0 \alpha_p$$

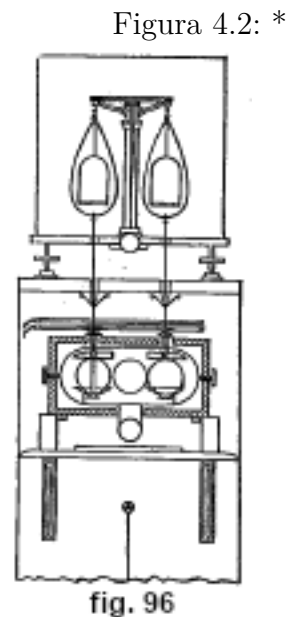
dove  $v_0$  e  $p_0$  si riferiscono a 0° e dove  $\alpha_v$  indica il coefficiente di dilatazione cubica,  $\alpha_p$  il coefficiente termico di pressione. Invece della (48), possiamo scrivere

$$c_p - c_v = AT v_0 p_0 \alpha_v \alpha_p \quad (4.51)$$

È possibile, mediante le formule (48) o (49), calcolare una delle capacità termiche  $c_p$  o  $c_v$ , conoscendo l'altra e le grandezze  $\frac{\partial v}{\partial t}$ ,  $\frac{\partial p}{\partial t}$ . È come hanno proceduto Amagat e Witkowski, come vedremo più avanti.

11. MISURA SPERIMENTALE DIRETTA DELLA GRANDEZZA  $c_v$ . - Misure di questo tipo sono state eseguite da Joly a temperature medie, da Mallard e Le Chatelier e altri ancora a temperature molto elevate.

A. *Esperienze di Joly*. Abbiamo già esposto il principio del calorimetro a vapore e descritto l'apparato di Bunsen. Sulla base dello stesso principio, Joly ha costruito il suo calorimetro a vapore differenziale, mediante il quale ha misurato la capacità termica  $c_v$  dei gas, determinando la quantità di calore necessaria al loro riscaldamento, quando si trovano in un ambiente chiuso, soprattutto in un sfera metallica cava. L'apparato di Joly è rappresentato dalla figura 96. Sul giogo di una delicatissima bilancia sono sospese due sfere di rame a pareti spesse, ognuna delle quali ha una capacità di circa  $158\text{ cm}^3$  e un peso di  $92,2\text{ g}$ . Le capacità termiche di queste sfere sono rese perfettamente eguali per mezzo di pezzetti di rame che si aggiungono a quella delle due sfere la cui capacità termica si trova dapprima inferiore. In una delle sfere, si comprime del gas a una pressione di 27 metri di mercurio; nell'altra sfera si fa il vuoto o la si riempie di gas a pressione normale. Le due sfere vengono introdotte in una camera a vapore e quindi si determina la differenza  $p$  dei pesi dell'acqua che si deposita sulle sfere. Questa differenza dà il calore latente



$p\lambda$  impiegato per riscaldare il gas, poiché per il riscaldamento di ciascuna sfera e delle altre parti dell'apparecchio è richiesta la stessa quantità di calore da una parte e dall'altra. Se  $t$  indica la temperatura iniziale delle sfere,  $T$  la temperatura del vapore e  $q$  la differenza dei pesi del gas contenuto nelle due sfere, abbiamo, si veda (22),  $qc_v(T - t) = p\lambda$ , da cui si ricava la capacità termica  $c_v$  cercata. Joly ha ottenuto, per l'aria e l'acido carbonico, un aumento molto rapido della grandezza  $c_v$  con la pressione. Per l'aria, ha fornito la formula empirica  $c_v = 0,17151 + 0,02788\rho$ , dove  $\rho$  indica la densità dell'aria rispetto all'acqua, di modo che  $\rho = 0,001293$  per una pressione di una atmosfera. Per la  $CO_2$ , Joly ha dapprima espresso la formula,  $c_v = 0,1650 + 0,2125\rho + 0,3400\rho^2$ , dove  $\rho$  indica la densità del gas rispetto all'acqua. A una pressione di  $1\text{ atm}$ , si ottiene  $c_v = 0,1654$ ; per  $21,66\text{ atm}$ , la capacità termica  $c_v = 0,17386$ . Esperienze sull'idrogeno hanno evidenziato una debole incidenza della pressione su  $c_v$ .

Abbiamo menzionato che Amagat e Witkoski si sono serviti della formula (48) per il calcolo della quantità  $c_p$ . Le esperienze di Joly danno  $c_v$  ad alte pressioni, per le quali non è facile determinare  $c_p$ . Impiegando la formula empirica di  $c_v$  stabilita da Joly per la  $CO_2$  e le sue misure delle grandezze  $\partial v/\partial t$  e  $\partial p/\partial t$ , Amagat ha calcolato  $c_p$  e  $k = c_p/c_v$  a diverse temperature (fino a  $100^\circ$ ) e a pressioni che arrivano fino a  $200\text{ atm}$ . Ha trovato che a  $50^\circ$  la grandezza  $c_p$  presenta un massimo a circa  $100\text{ atm}$ , che è uguale a  $1,4561$ . Alla stessa temperatura e con la stessa pressione, la grandezza  $k$  raggiunge il valore molto grande  $k = 4,633$ . Witkowski ha calcolato  $c_p$  per l'aria a diverse pressioni  $p$ , servendosi della formula

$$\frac{\partial c_p}{\partial p} = -AT \frac{\partial^2 v}{\partial t^2} \quad (4.52)$$

che sarà stabilita nel capitolo dedicato ai principi della Termodinamica. Ha trovato poi  $c_v$  per mezzo della formula (48), e infine  $k$  per diverse temperature  $t$  e diverse densità  $\delta$  dell'aria riferite alla densità normale ( $0^\circ$  e  $760\text{ mm}$ ). Diamo qui sotto alcuni dei valori numerici per  $k$ :

|            |      |      |      |      |
|------------|------|------|------|------|
| $\delta =$ | 10   | 30   | 60   | 100  |
| $0^\circ$  | 1,43 | 1,44 | 1,53 | 1,60 |
| $-60$      | 1,42 | 1,49 | 1,58 | 1,72 |
| $-100$     | 1,44 | 1,53 | 1,71 | 2,10 |
| $-120$     | 1,45 | 1,56 | 1,79 | —    |
| $-140$     | 1,38 | 1,46 | 1,54 | 1,80 |

Come si vede,  $k$  raggiunge un massimo a  $-120^\circ$ .

Linde ha pure calcolato  $c_p$  per l'aria a basse temperature e ad alte pressioni. Ponendo  $c_p = 0,237$  per  $t = 0^\circ$  e  $p = 1 \text{ atm}$ , ha ottenuto per esempio  $c_p = 0,846$  per  $t = -100^\circ$  e  $p = 70 \text{ atm}$ .

B. Esperimenti di Mallard e Le Chatelier. I due hanno determinato la capacità termica  $c_v$  a temperature molto elevate, osservando la pressione massima delle miscele esplosive di gas durante l'esplosione. Questa pressione permette di calcolare la temperatura, dalla quale si deduce la capacità termica della miscela, essendo nota la quantità di calore ceduta nell'esplosione da considerazioni termochimiche. La miscela di volumi uguali di  $O^2$ ,  $Az^2$ ,  $H^2$  o  $CO$ , che costituisce una miscela esplosiva di gas (gas detonante, ad esempio), produce lo stesso abbassamento della temperatura massima, da cui risulta che la capacità termica  $c_v$  di questi gas è la stessa fino a  $2700^\circ$ . Alla temperatura normale la capacità termica molecolare di questi gas è di circa

$$c_{\mu,v} = 4,9$$

Mallard e Le Chatelier hanno trovato che  $c_v$  è indipendente dalla pressione, anche quando quest'ultima raggiunge  $6000 \text{ atm}$ . La capacità termica  $c_{\mu,v}$  cresce rapidamente con la temperatura  $t$  in conformità alle formule seguenti:

$$\begin{array}{ll} O^2, Az^2, H^2, CO & c_{\mu,v} = 4,76 + 0,00244t \\ CO^2 & c_{\mu,v} = 6,50 + 0,00774t \\ H^2O \text{ (vapore)} & c_{\mu,v} = 5,78 + 0,00572t \end{array}$$

Vieille e Berthelot (1884) e Langen (1903) hanno in generale confermato questi risultati: hanno trovato ad alte temperature ( $t > 2000^\circ$ )

$$\begin{array}{ll} \text{per } CO^2 & c_{\mu,v} = 19,1 + 0,0030(t - 2000) \\ \text{per } H^2O \text{ (vapore)} & c_{\mu,v} = 16,2 + 0,0038(t - 2000) \end{array}$$

La formula di Mallard e Le Chatelier dà per la  $CO^2$

$$\begin{array}{ll} \text{a } 2000^\circ & c_{\mu,v} = 21,98 \\ \text{a } 3000^\circ & c_{\mu,v} = 29,72 \end{array}$$

mentre otteniamo alle stesse temperature, con la formula di Vieille e Berthelot, i valori 19,1 e 22,1.

Gli esperimenti di E. Wiedemann danno per la  $CO^2$  a  $0^\circ$  e a  $100^\circ$  le capacità termiche  $c_{\mu,v}$  06,54 e 7,48, in buon accordo con la formula di Mallard e Le Chatelier, essendo i numeri da loro ottenuti 6,50 e 7,27.

## 14. Misura sperimentale della grandezza $k = c_p/c_v$

Quando, per un gas dato si può determinare la grandezza  $k$  con esperimenti diretti, si ottiene  $c_v$  noto  $c_p$ .

Si può così trovare direttamente  $c_p$  e  $c_v$ , quando  $k$  è noto e quando si può ammettere che il gas non si differenzia molto per le sue proprietà da un gas perfetto. Abbiamo visto che  $c_p - c_v = 0,0688/\delta$  dove  $\delta$  è la densità del gas rispetto all'aria. Sappiamo inoltre che il peso molecolare  $\mu = 28,88\delta$ ; si ha pertanto

$$c_p - c_v = \frac{0,0688 \times 28,88}{\mu} = \frac{1,987}{\mu}$$

Combinando questa formole con l'equazione  $c_p = kc_v$ , si ottien

$$\begin{cases} c_v = \frac{1,987}{\mu(k-1)} \\ c_p = \frac{1,987k}{\mu(k-1)} \end{cases} \quad (4.53)$$

Utilizzando queste formole, è possibile calcolare  $c_p, c_v$ , quando  $k$  è noto. Il calcolo di  $c_p$  e  $c_v$  per i vapori di mercurio ci servirà in seguito da esempio.

Esistono diversi metodi per la determinazione sperimentale della quantità  $k$ .

I. *Metodo di Clemente e Desormes*. - Maneuvrier ha fornito una storia dettagliata di questo metodo. Supponiamo, data una certa quantità di gas al volume iniziale  $v_0$ , la pressione  $p_0$  e la temperatura assoluta  $T_0$ . Modifichiamo rapidamente il volume del gas, in modo da poter considerare adiabatico il suo passaggio nel nuovo stato determinato dalle quantità  $v, p, T$ . Riportiamo quindi il gas alla temperatura iniziale  $T_0$ , riscaldandolo o raffreddandolo a volume costante  $v$ . Abbiamo così i tre stati del gas

$$\begin{array}{ll} I & v_0 \quad p_0 \quad T_0 \\ II & v \quad p \quad T \\ III & v \quad p_1 \quad T_0 \end{array} \quad \begin{array}{l} \text{modifica adiabatica} \\ \\ \text{modifica a volume costante} \end{array}$$

La nuova pressione nel terzo stato è indicata da  $p_1$ . Se si osservano le tre pressioni  $p_0, p, p_1$ , si può calcolare  $k$ . Ma bisogna distinguere due casi, a seconda che una compressione o un'espansione si sia verificata nella modifica adiabatica. Nel primo caso, si ha  $v < v_0$ , di conseguenza  $p > p_0$  e  $p_1 > p_0$ , essendo le temperature le stesse in I e III; si ha inoltre  $T > T_0$ , il gas scaldandosi in una compressione, e quindi,  $p_1 < p$ . Ponendo allora  $p_0 = p - h$  e  $p_1 = p - h_1$ , si ottiene la tabella seguente:

A. *Il gas è stato compresso*:

$$\left\{ \begin{array}{llll} I & v_0 & p_0 = p - h & T_0 \\ & \vee & & \wedge \\ II & v & p & T \\ & & & \vee \\ III & v & p_1 = p - h_1 & T_0 \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} h > h_1 \\ p_0 < p_1 < p \end{array} \quad (A)$$

La disuguaglianza  $h < h_1$  risulta da  $p_0 < p_1$ , cioè da  $p - h < p - h_1$ . È facile vedere che, nel secondo caso, si ha la tabella:

B. *Il gas si è espanso*:

$$\left\{ \begin{array}{llll} I & v_0 & p_0 = p + h & T_0 \\ & \wedge & & \vee \\ II & v & p & T \\ & & & \wedge \\ III & v & p_1 = p + h_1 & T_0 \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} h > h_1 \\ p_0 > p_1 > p \end{array} \quad (B)$$

Stabiliremo con tre diversi metodi la formula con cui calcoliamo  $k$  in base alle pressioni osservate. Il primo metodo fornisce una formula esatta; è molto semplice e si basa sull'uso della formula di Poisson. Il secondo metodo non utilizza quest'ultima formula; è quello che di solito viene fornito dagli autori ed è piuttosto complicato. Infine, proponiamo un terzo metodo di calcolo, più semplice del secondo e che, a quanto pare, da un'analisi utile, quando si studia il problema per la prima volta.



Metodo I. - La modifica I - II è adiabatica; si quando dalla formula di Poisson, si veda la (35),  $p_0 v_0^k = p v^k$ . Gli stati I e III sono caratterizzati dalla stessa temperatura  $T_0$  e si ha pertanto, dalla legge di Boyle,  $p_0 v_0 = p_1 v$ . Queste due ultime uguaglianze danno

$$\left(\frac{v_0}{v}\right)^k = \frac{p}{p_0} \quad \frac{v_0}{v} = \frac{p_1}{p_0}$$

da cui

$$\frac{p}{p_0} = \left(\frac{p_1}{p_0}\right)^k$$

e di conseguenza

$$k = \frac{\log \frac{p}{p_0}}{\log \frac{p_1}{p_0}} = \frac{\log p - \log p_0}{\log p_1 - \log p_0} \quad (4.54)$$

Questa formula permette di calcolare esattamente la grandezza  $k$ . Semplificandola, distingueremo i casi (A) e (B) prima considerati.

A. *Compressione del gas*:  $p_0 = p - h$ ,  $p_1 = p - h_1$ ; di conseguenza  $p = p_0 + h$ ,  $p_1 = p_0 + h - h_1$ ; abbiamo quindi

$$k = \frac{\log \frac{p_0+h}{p_0}}{\log \frac{p_0+h-h_1}{p_0}} = \frac{\log \left(1 + \frac{h}{p_0}\right)}{\log \left(1 + \frac{h-h_1}{p_0}\right)}$$

Sviluppando i logaritmi in serie e limitandosi ai primi termini, si ottiene  $k = \frac{h}{p_0} : \frac{h-h_1}{p_0}$ , o

$$k = \frac{h}{h - h_1} \quad (4.55)$$

B. *Dilatazione del gas*:  $p_0 = p + h_1$ ,  $p_1 = p + h$ ; di conseguenza  $p = p_0 - h$ ,  $p_1 = p_0 + h_1 - h$ . Si trova procedendo come nel caso precedente

$$k = \frac{h}{h_1 - h} \quad (4.56)$$

Metodo 2. - Di solito è dato dagli autori. Indichiamo con  $x$  l'aumento di temperatura del gas in una diminuzione improvvisa  $1/T_0$  del suo volume, essendo  $T_0$  la temperatura assoluta del gas; tale riduzione di volume è proprio l'aumento di volume dovuto a un riscaldamento di  $1^\circ$  a pressione costante. Sommando a 1 kg di gas a  $T_0$  la quantità di calore  $c_v$ , senza cambiarne il volume, lo si riscalda fino a  $(T_0 + 1)^\circ$ , cioè di  $1^\circ$ . Sommandogli la quantità di calore  $c_p$ , con  $p$  costante, lo si riscalda pure di  $1^\circ$ , ma il suo volume aumenta di  $1/T_0$  del suo valore. Comprimiamo ora il gas di  $1/T_0$  in modo che riprenda il suo volume originario; lo si riscalda nuovamente di  $x^\circ$ , cioè in tutto di  $(1 + x)^\circ$ . Il volume del gas è rimasto lo stesso, ma il gas ha ricevuto la quantità di calore  $c_p$ . Gli aumenti di temperatura devono stare tra loro come le quantità di calore ricevute; si ha quindi  $c_p : c_v = (1 + x) : 1$ , da cui

$$k = 1 + x \quad (\alpha)$$

Occupiamoci ora del caso (A) ricordando la relativa tabella. Gli stati I e III danno, dalla legge di Boyle,  $v/v_0 = p_0/p_1$ , da cui

$$\frac{v_0 - v}{v_0} = \frac{p_1 - p_0}{p_1} \quad (\beta)$$

Il passaggio da II a III si è effettuato a  $v = cost$ ; di conseguenza  $T/T_0 = p/p_1$  e si ha

$$\frac{T - T_0}{T_0} = \frac{p - p_1}{p_1} \quad (\gamma)$$

Nel passaggio da I a II vi è stata una compressione relativa  $v_0-v/v_0$ , che ha prodotto l'aumento di temperatura  $T - T_0$ , mentre la compressione relativa  $1/T_0$  ha prodotto un innalzamento di temperatura di  $x^\circ$ . Si possono considerare approssimativamente piccoli aumenti di volume e pertanto porre  $(T - T_0) : x = \frac{v_0-v}{v_0} : \frac{1}{T_0}$ . Se ne deduce

$$x = \frac{T - T_0}{T_0} \cdot \frac{v_0}{v_0 - v}$$

dalla  $(\alpha)$ ,  $(\beta)$  e  $(\gamma)$ , si ha quindi  $x = k - 1 = \frac{p-p_1}{p_1-p_0}$ , da cui

$$k = \frac{p - p_0}{p_1 - p_0}$$

Ma nel caso considerato, si ha  $p_0 = p - h$ ,  $p_1 = p - h_1$ , e quindi

$$k = \frac{h}{h - h_1}$$

Abbiamo così stabilito la formula (53) per il caso (A); sarà facile stabilire in modo analogo la formula (54) per il caso (B).

METODO 3. - Si consideri ancora il caso (A), dove il gas viene prima riscaldato per compressione e poi raffreddato alla sua temperatura iniziale. Sia  $Q$  la quantità totale di calore ceduta dal gas nel suo passaggio dallo stato iniziale I allo stato finale III. Si possono facilmente trovare due espressioni per  $Q$ . Il passaggio da I a II avviene adiabaticamente, cioè senza scambio di calore tra il gas ed i corpi circostanti. Nel passaggio da II a III, il gas si raffredda da  $T$  a  $T_0$  a  $v = cost$ ; si ha quindi

$$Q = c_v (T - T_0) \quad (\alpha)$$

Si può passare direttamente da I a III, comprimendo il gas riportandolo dal volume  $v_0$  al volume  $v$  a temperatura costante  $T_0$ . Ammettiamo anzitutto che questa compressione avvenga approssimativamente a pressione costante  $p_0$ ; il lavoro  $r$ , che è stato così effettuato, è  $r = (v_0 - v)p_0 = \frac{v_0-v}{v_0}p_0v_0 = \frac{v_0-v}{v_0}RT_0$ , essendo  $R$  la costante della formula  $p v = RT$ . Si ha quindi

$$Q = Ar = ART_0 \frac{v_0 - v}{v_0}$$

Dalla legge di Boyle,  $\frac{v}{v_0} = \frac{p_0}{p_1}$ , da cui  $\frac{v_0-v}{v_0} = \frac{p_1-p_0}{p_1}$ . Sostituendo questo valore e ponendo  $AR = c_p - c_v$ , si ha

$$Q = (c_p - c_v) T_0 \frac{p_1 - p_0}{p_1} \quad (\beta)$$

Confrontando con  $(\alpha)$ , si ha

$$c_v (T - T_0) = (c_p - c_v) T_0 \frac{p_1 - p_0}{p_1}$$

da cui

$$k - 1 = \frac{T - T_0}{T_0} = \frac{p - p_1}{p_1}$$

e

$$k - 1 = \frac{p - p_1}{p_1} \cdot \frac{p_1}{p_1 - p_0} = \frac{p - p_1}{p_1 - p_0} \quad (\gamma)$$

si trova quindi

$$k = \frac{p - p_0}{p_1 - p_0} = \frac{h}{h - h_1}$$

Se si prende per il lavoro l'espressione più esatta

$$r = p_0 v_0 \log \frac{p_1}{p_0} = RT_0 \log \frac{p_1}{p_0}$$

si può dedurre l'espressione approssimata

$$r = RT_0 \log \left( 1 + \frac{p_1 - p_0}{p_0} \right) = RT_0 \frac{p_1 - p_0}{p_0}$$

e si ha per  $Q$ , invece di  $(\beta)$

$$Q = (c_p - c_v) T_0 \frac{p_1 - p_0}{p_1}$$

Ciò dà, invece di  $(\gamma)$

$$k - 1 = \frac{p - p_1}{p_1 - p_0} \cdot \frac{p_0}{p_1} = \frac{h}{h - h_1} \cdot \frac{p - h}{p - h_1}$$

Il secondo fattore può essere uguale all'unità,  $h, h_1$  essendo piccoli relativamente a  $p$  (trascuriamo nella moltiplicazione le quantità  $hh_1$  e  $h_1^2$  rispetto a  $ph$  e  $ph_1$ ); si ottiene quindi per  $k$  l'espressione precedente.

H. Hertz ha fornito un'analisi più dettagliata degli esperimenti di Clément e Desormes, considerando un caso più generale di quello che corrisponde a questi esperimenti. Swyngedaauw si è occupato anche della teoria del metodo di Clément e Desormes. La figura 97 rappresenta l'apparato di Clément e Desormes, in cui i due cambiamenti di stato indicati nella tabella (A), avvengono approssimativamente, così che  $k$  può essere calcolato con la formula (53). È formato da una grande boccia di vetro A, il cui collo è munito di un rubinetto H molto largo con montatura metallica. La sfera può essere posta in comunicazione con l'aria esterna tramite la valvola H; porta anche un tubo laterale collegato con un manometro per acqua o meglio acido solforico M.



Si inizia creando un vuoto parziale in A e si chiude poi H; la colonna d'acqua sale allora nel manometro M fino all'altezza  $h$ . L'aria ha ora il volume  $r_0$ , uguale alla capacità della boccia, alla temperatura  $T_0$  dell'aria ambiente e alla pressione  $p_0 = p - h$ , dove  $p$  è la pressione barometrica espressa in colonna d'acqua. D'altra parte  $p$  non entra nella formula finale, su cui è evidente che  $h, h_1$  possono essere misurati in unità arbitrarie. Il rubinetto H viene poi aperto; l'aria esterna entra all'interno della sfera e la si lascia rientrare fino al ripristino della pressione barometrica  $p$ , cioè fino a quando l'altezza dell'acqua nel manometro non diventa nulla; il gas che era nella boccia viene quindi compresso, il suo volume diventa  $v$  e la sua temperatura aumenta fino a  $T$ . Gradualmente il gas ritorna alla temperatura ambiente  $T_0$ , senza variazione del volume  $v$ ; la pressione diventa  $p_1 = p - h_1$ , essendo  $h_1$  nuovamente indicato dal manometro.

Clément e Desormes hanno osservato, in una delle loro esperienze, i valori  $h = 188\text{ mm}$ ,  $h_1 = 49\text{ mm}$ , ciò che dà, secondo la (53)

$$k = \frac{188}{188 - 49} = \frac{188}{139} = 1,356$$

Per diversi motivi, questo metodo non può fornire risultati esatti. La compressione non avviene in maniera perfettamente adiabatica ed il gas perde una certa quantità di calore fino al momento della chiusura della valvola H. Una quantità d'aria troppo grande entra nella boccia, e si ottiene una pressione  $p_1 = p - h_1$  troppo grande, di conseguenza  $h_1$  e anche  $k$  troppo piccoli. Inoltre, la formula (53) è, come abbiamo visto, solo approssimata; si constata che essa fornisce anche un valore di  $k$  troppo piccolo. Infine, è molto difficile cogliere il momento in cui la pressione all'interno della sfera è uguale a quella barometrica  $p$ . Quando si apre il rubinetto e quando l'aria esterna si precipita nella sfera, c'è una condensazione del gas al suo interno, seguita immediatamente da un'espansione e l'equilibrio si stabilisce solo dopo una serie di movimenti oscillatori. Se si attende un certo tempo prima della chiusura del rubinetto, il raffreddamento può quindi raggiungere un grado più o meno considerevole.

Il metodo di Clément e Desormes è stato utilizzato da Gay-Lussac e Welter, Weissbach, Hirn, Masson e Dreser. Hanno utilizzato il metodo (B), in cui la pressione iniziale  $p_0$  del gas è maggiore della pressione atmosferica  $p$ , per cui si verifica una espansione adiabatica del gas. Il calcolo è stato effettuato con la formula esatta (52), che in questo caso dà

$$k = \frac{\log p_0 - \log p}{\log p_0 - \log p_1} = \frac{\log (p + h) - \log p}{\log (p + h) - \log (p + h_1)}$$

Gay-Lussac e Welter hanno così trovato per l'aria  $k = 1,376$ , Weissbach  $k = 1,4024$ , Hirn  $k = 1,3845$ ; Masson ha ottenuto  $k = 1,419$  per l'aria,  $k = 1,30$  per l'acido carbonico. Dreser ha trovato  $k = 1,425$  per l'aria; ha usato un manometro a mercurio.

Cazin ha notato che il valore numerico di  $k$  dipende dal tempo  $t$  durante il quale il rubinetto rimane aperto, il che mette in comunicazione la sfera con l'aria esterna. Facendo crescere  $\tau$  poco a poco a partire da valori molto piccoli, osserva che si ottengono dapprima per  $k$  valori irregolarmente oscillanti, poi valori costanti, e che infine, continuando  $\tau$  ad aumentare, i valori di  $k$  iniziano a diminuire. Cazin ha preso per  $k$  i valori che rimangono costanti per un certo tempo  $\tau$ . Ha trovato questo modo

|                    | $k$  |                     | $k$   |
|--------------------|------|---------------------|-------|
| Aria               | 1,41 | Gas ammonio         | 1,328 |
| Ossigeno           | 1,41 | Acido carbonico     | 1,291 |
| Azoto              | 1,41 | Protossido di azoto | 1,285 |
| Idrogeno           | 1,41 | Acido solforoso     | 1,262 |
| Ossido di carbonio | 1,41 | Etilene             | 1,257 |

Kohlrausch e Röntgen hanno misurato la pressione costantemente variabile nel recipiente con l'ausilio di un dispositivo basato sul principio del barometro metallico; le indicazioni di questo dispositivo dotato di uno specchio sono state seguite da Röntgen per mezzo di un cannocchiale e di una scala. Le esperienze molto precise di Röntgen hanno dato  $k = 1,4053$  per l'aria,  $k = 1,3052$  per  $CO^2$ .

Le esperienze di Paquet, che comprimeva l'aria con del mercurio introdotto rapidamente nel recipiente, rappresentano una variazione di questo metodo. Esse hanno dato  $k = 1,4083$  per l'aria.

II. Metodo di Assmann e P. Müller. - Consideriamo un tubo a U, i cui due rami contengono mercurio; facciamo in modo che il mercurio, all'interno del tubo tenuto immobile, esegua piccole

oscillazioni e sia  $T$  la durata di un'oscillazione. Se posizioniamo sui due rami del tubo delle sfere di vetro cavo, aperte in basso, in modo che l'aria sopra il mercurio e l'aria nella sfera corrispondente formino una sola massa di gas contenuta in uno spazio chiuso, la durata dell'oscillazione cambierà, poiché ogni oscillazione sarà accompagnata da un'alternanza di compressione e rarefazione di ciascuna delle due masse d'aria sopra il mercurio. Sia  $T_1$  la nuova durata dell'oscillazione. Se si ammette che la compressione e la rarefazione dell'aria avvengano adiabaticamente, è facile dimostrare che si ha

$$k = \left( \frac{T^2}{T_1^2} - 1 \right) \frac{v}{pq}$$

dove  $v$  indica il volume dell'aria in ognuno dei rami,  $p$  la sua pressione,  $q$  l'area della sezione retta del tubo. Quando i volumi  $v_1$  e  $v_2$  non son uguali dalle due parti, bisogna sostituire  $v$  con  $2v_1v_2 : (v_1 + v_2)$ . Le esperienze di P. Müller hanno dato  $k = 1,4046$  per l'aria,  $1,265$  per l'acido carbonico,  $1,398$  per HCl,  $1,256$  per  $SO^2$ ,  $1,276$  per  $SH^2$ ,  $1,262$  per  $AzH^3$ ,  $1,243$  per  $C^2H^4$ . Uno studio teorico e sperimentale molto completo di questo metodo è stato fatto da B. Hartmann (1905).

III. Metodo di Lummer e Pringsheim. - Abbiamo stabilito, per i cambiamenti adiabatici di stato di un gas, le formule  $pv^k = p_1v_1^k$  e  $Tv^{k-1} = T_1v_1^{k-1}$  (vedi Volume 1). Da queste due formule deduciamo la seguente relazione tra la pressione e la temperatura assoluta:

$$\left( \frac{p}{p_1} \right)^{k-1} = \left( \frac{T}{T_1} \right)^k$$

la quale dà

$$k = \frac{\log \frac{p}{p_1}}{\log \frac{p}{p_1} - \log \frac{T}{T_1}} \quad (4.57)$$

Lummer e Pringsheim mettono una sfera di rame cava (capacità 90 litri) in un grande contenitore con acqua; all'interno della sfera è presente un bolometro molto sensibile per la misura della temperatura. È nota la temperatura  $T$  del gas che riempie la sfera (temperatura dell'acqua), così come la sua pressione  $p$  che è maggiore della pressione atmosferica  $p_1$ . La sfera è aperta bruscamente, la pressione si abbassa a  $p_1$  e la temperatura, misurata con il bolometro, diventa  $T_1$ . Dopo l'introduzione di tutte le correzioni necessarie, Lummer e Pringsheim (1898) hanno trovato per  $k$ , calcolata con la formula (55), i seguenti valori numerici:

|       |        |          |                 |          |
|-------|--------|----------|-----------------|----------|
|       | Aria   | Ossigeno | Acido carbonico | Idrogeno |
| $k =$ | 1,4025 | 1,3977   | 1,2995          | 1,4084   |

Makower (1903) ha ottenuto con questo metodo  $k = 1,305$  per il vapore acqueo e  $k = 1,401$  per l'aria.

IV. Metodo di Jamin e Richard - Una determinata quantità di gas, la cui temperatura assoluta è  $T_0$ , il volume  $v_0$  e la pressione  $p_0$ , è riscaldata da un filo di platino, percorso da una corrente elettrica per un tempo definito, una prima volta a volume costante, essendo la temperatura ottenuta  $T_1$  e la pressione  $p_1$  (volume  $v_0$ ), e una seconda volta a pressione costante, la temperatura diventa quindi  $T_2$  e il volume  $v_1$ , (pressione  $p_0$ ). La quantità di calore ceduta dal filo al gas è la stessa nei due casi; abbiamo quindi  $c_v(T_1 - T_0) = c_p(T_2 - T_0)$ , da cui

$$k = \frac{T_1 - T_0}{T_2 - T_0}$$

ma si ha  $T_0 = \frac{p_0v_0}{R}$ ,  $T_1 = \frac{p_1v_0}{R}$ ,  $T_2 = \frac{p_0v_1}{R}$  e se ne deduce

$$k = \frac{(p_1 - p_0)v_0}{(v_1 - v_0)p_0}$$

Jamin e Richard hanno trovato i seguenti valori numerici:

|       |      |                 |          |
|-------|------|-----------------|----------|
|       | Aria | Acido carbonico | Idrogeno |
| $k =$ | 1,41 | 1,29            | 1,41     |

V. Metodo fondato sulla misura della velocità del suono. - Abbiamo stabilito, nel volume I, la formula che esprime la velocità del suono

$$V = \sqrt{\frac{p}{\delta}} k$$

nella quale  $p$  è la pressione del gas, cioè la sua pressione per unità di area espressa in unità di peso (forza),  $\delta$  la massa dell'unità di volume del gas e  $k = c_p : c_v$ . Conoscendo la velocità del suono in un gas, si può quindi trovare  $k$  con la formula

$$k = \frac{\delta}{p} V^2 = \frac{D}{gp} V^2 \quad (4.58)$$

dove  $g$  rappresenta l'accelerazione dovuta alla gravità,  $D$  il peso dell'unità di volume del gas. Per l'aria a  $0^\circ$  e  $760\text{ mm}$  di pressione, si ha, prendendo il metro e il chilogrammo come unità di lunghezza e di peso,  $g = 9,81$ ,  $p = 10333\text{ kg}$  (pressione per metro quadrato),  $D = 1,293\text{ kg}$  (peso di un metro cubo); adotteremo, per la velocità del suono, la media delle osservazioni migliori,  $V = 331,74\text{ ms}^{-1}$  a  $0^\circ$ . Se si assume  $c_p = 0,2350$ , si ha  $c_p = c_v : k = 0,1673$ . I valori numerici di Regnault, per la velocità del suono in altri gas, danno

|       |       |        |         |         |
|-------|-------|--------|---------|---------|
|       | $H^2$ | $CO^2$ | $Az^2O$ | $AzH^3$ |
| $k =$ | 1,396 | 1,368  | 1,361   | 1,239   |

Dulong ha confrontato le velocità del suono in diversi gas, facendo risuonare lo stesso tubo (lunghezza d'onda  $\lambda = \text{cost}$ ) che riempiva di questi gas, e determinando il rapporto dei numeri di vibrazioni dei suoni ottenuti; quest'ultimo è uguale al rapporto tra le velocità  $V$  e  $V_1$ . Dulong ha trovato così  $k = 1,405$  per l'aria,  $k = 1,394$  per l'idrogeno,  $k = 1,326$  per l'acido carbonico,  $k = 1,228$  per l'etilene.

Il rapporto  $V : V_1$  può anche essere determinato con il metodo delle figure di polvere di Kundt; è questo metodo quello che oggi più spesso viene impiegato per la determinazione della grandezza  $k$  e talvolta anche per quella delle grandezze  $c_p$  e  $c_v$  mediante le formule (51).

Kundt e Warburg hanno determinato  $k$  con questo metodo per vapori di mercurio e hanno trovato  $k = 1,666$  o  $k = 1,675$ , se si apporta una correzione indicata da Strecker. Tramite le (51), dove si deve porre  $\mu = 200$ , si trova per i vapori di mercurio

$$c_p = 0,0247 \quad c_v = 0,0148$$

Abbiamo visto che si ha  $k = 1,666$  per i gas monoatomici. La densità dei vapori di mercurio indica, come si sa, la loro monoatomicità, e vedremo che gli esperimenti di Kundt e Warburg confermano pienamente questa conclusione. Ne consegue che nei vapori di mercurio, tutta l'energia cinetica consiste nell'energia del moto traslatorio degli atomi. L'energia del moto rotatorio degli atomi o non esiste affatto, o è eccessivamente piccola, o è indipendente dalla temperatura.

Kaiser ha utilizzato il metodo della figura di polvere di Kundt per studiare l'influenza delle dimensioni trasversali di un tubo sulla velocità del suono in questo tubo; questa influenza era ancora evidente anche con un diametro del tubo di  $82\text{ mm}$ . Sperimentando con tubi di diverse aperture, Kaiser ha potuto eliminare l'influenza delle dimensioni trasversali. Ha trovato  $k = 1,4106$  per l'aria.

Wüllner ha determinato  $k$  con lo stesso metodo per l'aria,  $CO$ ,  $CO^2$ ,  $Az^2O$ ,  $AzH^3$ ,  $C^2H^4$  a  $0^\circ$  e a  $100^\circ$ . Ha ottenuto i valori seguenti:

|             | Aria    | $CO$   | $CO^2$ | $Az^2O$ | $AzH^3$ | $C^2H^4$ |
|-------------|---------|--------|--------|---------|---------|----------|
| $0^\circ$   | 1,40526 | 1,4032 | 1,3113 | 1,3106  | 1,3172  | 1,2455   |
| $100^\circ$ | 1,40513 | 1,3970 | 1,2843 | 1,2745  | 1,2791  | 1,1889   |

In tutti i casi,  $k$  diminuisce all'aumentare della temperatura; per l'aria,  $k$  appare quasi indipendente dalla temperatura.

Strecker ha studiato K, Cl, Br, HCl, HBr, HI, ICl, IBr e ha determinato  $k$  per questi corpi, nonché  $c_p$  e  $c_v$ , utilizzando per queste ultime due quantità le formule (51). Ha trovato  $k = 1,293$  per i vapori di Br, che dà  $c_p = 0,05480$ , mentre Regnault aveva ottenuto direttamente 0,0555.

Capstick ha determinato  $k$  per un gran numero di vapori e di gas, introducendo una correzione relativa allo scostamento che essi manifestano rispetto alla legge di Boyle. Ha trovato, tra gli altri, i seguenti valori:

|          | $k$   |            | $k$   | diff. |
|----------|-------|------------|-------|-------|
| $CH^4$   | 1,313 | $CH^3Cl$   | 1,279 | 0,060 |
| $C^2H^6$ | 1,182 | $CH^2Cl^2$ | 1,219 |       |
| $C^2H^5$ | 1,250 | $CHCl^3$   | 1,154 | 0,065 |
| $CS^2$   | 1,239 |            |       |       |

Witkowski, che ha determinato  $k$  per l'aria a  $t = 0^\circ$  e a  $t = -78,5^\circ$  e a pressioni da  $p = 10$  a 100 atmosfere, è arrivato a risultati assai interessanti. Ha ottenuto i seguenti valori:

| $p \text{ atm}$ | $t = 0^\circ$ | $t = -78,5^\circ$ |
|-----------------|---------------|-------------------|
| 10              | $k = 1,43$    | 1,48              |
| 50              | 1,53          | 1,79              |
| 100             | 1,64          | 2,30              |

Stevens (1901) ha misurato la velocità del suono in aria fino a temperature di  $1000^\circ$  e in diversi vapori a  $100^\circ$  e oltre; ha quindi trovato per  $k$  i valori seguenti:

|                |           |              |               |              |             |
|----------------|-----------|--------------|---------------|--------------|-------------|
| Aria           | $0^\circ$ | $k = 1,4006$ | $CS^2$        | $99,7^\circ$ | $k = 1,234$ |
| “              | 100       | 1,3993       | benzene       | 99,7         | 1,105       |
| “              | 950       | 1,34         | Cloroformio   | 99,8         | 1,150       |
| Etere          | 99,7      | 1,112        | Acido acetico | 136,5        | 1,147       |
| Alcol metilico | 99,7      | 1,256        | Iodio         | 185,5        | 1,303       |
| Alcol etilico  | 99,8      | 1,134        |               |              |             |

Combinando i suoi risultati con quelli di Capstick, Stevens ha ottenuto

|            | $k$         | diff. |
|------------|-------------|-------|
| $C^2H^6$   | $k = 1,182$ | 0,048 |
| $C^2H^5OH$ | 1,134       |       |
| $CH^4$     | 1,313       | 0,047 |
| $CH^2OH$   | 1,256       |       |

Il risultato di Stevens per l'aria non è stato confermato da Kaläune (1903). Quest'ultimo ha trovato a  $900^\circ$  il valore  $k = 1,39$ , cioè *un'indipendenza quasi completa rispetto alla temperatura*.

Valentinier (1903) ha determinato  $k$  per i vapori di azoto alla temperatura dell'aria liquida (circa  $-192^\circ$ ). Ha trovato a bassa pressione lo stesso valore di  $k$  alla temperatura ordinaria.

Quando il vapore è quasi saturo, essendo la sua pressione di circa  $2 \text{ atm}$ ,  $k$  è maggiore del 5%. Ha ottenuto per  $c_p$  e  $c_v$  a questa bassa temperatura

$$\begin{aligned} c_v &= 0,1769 + 0,000322p - \frac{0,0346}{s}p \\ c_v &= 0,2476 + 0,000451p - \frac{0,0346}{s}p \end{aligned}$$

dove  $s$  è uguale alla pressione del vapore d'azoto saturo.

Infine anche Treitz (1903) ha misurato  $k$  per diversi vapori e ha trovato i valori seguenti:

|                              |      |        |
|------------------------------|------|--------|
| Vapore d'acqua saturo        | 100° | $k$    |
| Vapore d'acqua surriscaldato | 110  | 1,3290 |
| Vapore d'acqua surriscaldato | 120  | 1,3301 |
| Vapore d'acqua surriscaldato | 130  | 1,3129 |
| Vapore d'alcool saturo       | 78   | 1,1390 |
| Vapore d'etere saturo        | 35   | 1,1122 |

VI. Metodo di Maneuvrier. - Consideriamo un volume  $v$  di gas alla pressione  $p$ : modifichiamo adiabaticamente questo volume di una piccola quantità  $\Delta v$  e indichiamo con  $\Delta p_q$  la variazione corrispondente alla pressione  $p$ . La formula  $pv^k = \text{cost}$  dà  $v^k \Delta p_q + kp v^{k-1} \Delta v = 0$  o

$$v \Delta p_q + kp \Delta v = 0 \quad (\alpha)$$

Realizziamo la stessa modifica  $\Delta v$  del volume in modo isoterma, cioè a temperatura costante, e sia  $\Delta p_t$  la variazione corrispondente della pressione. L'uguaglianza  $pv = \text{cost}$  dà

$$v \Delta p_t + p \Delta v = 0 \quad (\beta)$$

Facendo passare in  $(\alpha)$  e  $(\beta)$  i secondi termini a destra e dividendo queste uguaglianze membro a membro, si ottiene

$$k = \frac{\Delta p_q}{\Delta p_t} \quad (4.59)$$

Si può mostrare che la formula (57) si applica a tutti i corpi; è chiamata formula di Reech.

Maneuvrier ha costruito uno strumento, che permette di misurare la grandezza  $\Delta p_q$  corrispondente a una piccola compressione adiabatica  $\Delta v$ : la grandezza  $\Delta p_t$  è determinata dal calcolo. Ha trovato

$$k = \begin{array}{ccc} \text{Aria} & CO^2 & H^2 \\ 1,3924 & 1,298 & 1,348 \end{array}$$

In seguito Maneuvrier e Fournier (1897) hanno trovato  $k = 1,273$  per l'acetilene.

Segneremo alla fine di questo paragrafo l'eccellente presentazione che Maneuvrier ha dato dei metodi per determinare la quantità  $k$  e dei risultati ottenuti dai vari fisici che si sono occupati della questione (per il periodo che va dal 1812 al 1895).

## 15. Relazione tra la capacità termica dei corpi e il loro peso molecolare o atomico

Dulong e Petit hanno determinato la capacità termica  $c$  per una serie di metalli e per lo zolfo; moltiplicando i numeri ottenuti per i corrispondenti pesi atomici  $A$ , hanno riconosciuto che il prodotto  $Ac$  è una quantità costante approssimativamente uguale a 3. Hanno studiato Bi, Pb, Pt, Au, Sn, Ag, Zn, Cu, Ni, Fe e S. Indicheremo qui alcuni dei numeri dati da Dulong e Petit:



| Sostanza | $c$    | $A$   | $cA$  |
|----------|--------|-------|-------|
| Pb       | 0,0393 | 103,5 | 3,032 |
| Au       | 0,0398 | 98,5  | 2,935 |
| Ag       | 0,0557 | 54    | 3,007 |
| Cu       | 0,0949 | 31,7  | 3,008 |
| Fe       | 0,1100 | 28    | 3,080 |
| S        | 0,1880 | 16    | 3,008 |

L'uguaglianza approssimata dei prodotti  $cA$  esprime la famosa legge (più esattamente regola) di Dulong e Petit: *Per tutti i corpi semplici allo stato solido, il prodotto del peso atomico per la capacità termica è un numero costante.*

Il prodotto  $Ac$  può essere considerato come la quantità di calore necessaria per riscaldare  $A$  chilogrammi di una sostanza di  $1^\circ$ , ad esempio (prendendo per  $A$  i numeri di Dulong e Petit)  $98,5\text{ kg}$  di oro.  $28\text{ kg}$  di ferro,  $16\text{ kg}$  chilogrammi di zolfo, ecc. Questi pesi sono chimicamente equivalenti, cioè contengono lo stesso numero di atomi. Ne consegue che, per aumentare di  $1^\circ$  la temperatura di un atomo delle sostanze precedenti, è necessaria una stessa quantità di calore, che serve come misura della capacità termica atomica. Si può quindi formulare la legge di Dulong e Petit come segue: *La capacità termica atomica è la stessa per tutti i corpi semplici allo stato solido.*

Gli estesi esperimenti di Regault sulla capacità termica dei corpi hanno permesso di apprezzare più esattamente il carattere di questa legge.

La necessità di raddoppiare i pesi atomici, di cui i chimici si sono convinti dopo Dulong e Petit, ha portato a raddoppiare il numero costante a cui il prodotto  $Ac$  è approssimativamente uguale.

Diamo, nella tabella seguente, i valori numerici di  $c$ ,  $A$ ,  $Ac$  per una serie di elementi

| Sostanza  | $c$    | $A$   | $cA$ |
|-----------|--------|-------|------|
| Argento   | 0,0570 | 108,0 | 6,16 |
| Alluminio | 0,2143 | 27,4  | 5,87 |
| Bismuto   | 0,0308 | 210,0 | 6,47 |
| Cobalto   | 0,1067 | 58,8  | 6,27 |
| Rame      | 0,0949 | 63,4  | 6,02 |
| Ferro     | 0,1138 | 56,0  | 6,37 |
| Iodio     | 0,0541 | 127,0 | 6,87 |
| Litio     | 0,9408 | 7,0   | 6,59 |
| Manganese | 0,1217 | 55,0  | 6,69 |
| Sodio     | 0,2934 | 23,0  | 6,75 |
| Piombo    | 0,0314 | 207,0 | 6,50 |
| Platino   | 0,0325 | 197,4 | 6,42 |
| Zolfo     | 0,1776 | 32,0  | 5,68 |
| Stagno    | 0,0548 | 118,0 | 6,46 |
| Zinco     | 0,0956 | 65,2  | 6,23 |
| Media     |        |       | 6,36 |

Il carbonio, il silicio e il boro soprattutto presentano delle eccezioni a questa regola alla temperatura ordinaria. Si ha per questi corpi i valori seguenti:

| Sostanza         | $c$    | $A$   | $cA$ |
|------------------|--------|-------|------|
| <i>Carbone</i>   |        |       |      |
| Carbone di legna | 0,241  | 11,96 | 3,13 |
| Grafite          | 0,2018 | —     | 2,42 |
| Diamante         | 0,1128 | —     | 1,35 |
| <i>Silicio</i>   |        |       |      |
| Grafitoide       | 0,181  | 28,3  | 5,12 |
| Cristallizzato   | 0,165  | —     | 4,67 |
| Fuso             | 0,138  | —     | 3,89 |
| <i>Boro</i>      |        |       |      |
| Amorfo           | 0,254  | 10,9  | 2,77 |
| Grafitoide       | 0,235  | —     | 2,56 |
| Cristallizzato   | 0,230  | —     | 2,51 |

Tuttavia, la ricerca di H. F. Weber hanno mostrato che le capacità termiche di queste tre sostanze aumentano rapidamente con la temperatura e che il prodotto  $Ac$  si avvicina quindi al numero 6, come mostrato nella tabella seguente:

| Sostanza               | Temperatura | $c$    | $cA$ |
|------------------------|-------------|--------|------|
| Diamante               | 985,0°      | 0,4589 | 5,49 |
| Grafite                | 985,0°      | 0,4674 | 5,60 |
| Boro                   | 233,2       | 0,3663 | 3,99 |
| Boro                   | rosso       | 0,50   | 5,45 |
| Silicio cristallizzato | 232,4       | 0,2029 | 5,74 |

Il berillio produce risultati analoghi.

Le Chatelier ha ottenuto, per la capacità termica atomica del carbonio, le espressioni seguenti:

$$\begin{aligned} \text{Da } 0^\circ \text{ a } 250^\circ \quad Ac &= 1,92 + 0,0077t \\ \text{Da } 250^\circ \text{ a } 1000^\circ \quad Ac &= 3,84 + 0,00246t \end{aligned}$$

Abbiamo già parlato delle nuove ricerche di Kundt. Moissan e Gautier hanno mostrato che la capacità termica atomica del boro puro a 400° è uguale a 6,4. Per lo zolfo e il fosforo si ottengono numeri diversi a seconda dello stato di queste sostanze. Per lo zolfo,  $c$  oscilla tra 0,163 (cristalli naturali, da Kopp) e 0,1844 (zolfo fuso recentemente, da Regnault); di conseguenza  $Ac$  oscilla tra 5,22 e 5,90. Per il fosforo giallo, Regnault ha trovato  $c = 0,1740$  tra 0° e  $-78^\circ$ ,  $A = 30,96$ , di modo che  $Ac = 5,39$ ; tuttavia Kopp ha ottenuto tra 13° e 36° il valore  $c = 0,202$ , da cui risulta  $Ac = 6,26$ .

Un lavoro molto interessante relativo all'influenza della temperatura sulla capacità termica atomica  $Ac$  è stato pubblicato da Behn. Ha trovato per  $Ac$  i seguenti valori tra diversi limiti di temperatura:

| Sostanza | +100° a +18° | +18° a -79° | -79° a -186° |
|----------|--------------|-------------|--------------|
| Pb       | 6,4          | 6,2         | 6,0          |
| Pt       | 6,3          | 6,1         | 5,4          |
| Ir       | 6,2          | 5,8         | 5,1          |
| Pd       | 6,3          | 6,0         | 5,2          |
| Cu       | 6,0          | 5,6         | 4,5          |
| Ni       | 6,4          | 5,8         | 4,3          |
| Fe       | 6,3          | 5,6         | 4,0          |
| Al       | 6,0          | 5,3         | 4,2          |
| Sb       | 6,0          | 5,8         | 5,5          |
| Sn       | 6,5          | 6,1         | 5,8          |
| Cd       | 6,8          | 6,0         | 5,6          |
| Ag       | 6,0          | 5,9         | 5,4          |
| Zn       | 6,1          | 5,8         | 5,2          |
| Mg       | 6,1          | 5,7         | 4,6          |
| C        | 2,4          | 1,7         | 0,9          |

Se prendiamo per il carbonio il valore più piccolo trovato da Dewar, ovvero la capacità termica media del diamante tra  $-188^\circ$  e  $-252,5^\circ$  che è uguale a 0,0043, otteniamo  $Ac = 0,052$ , valore che è più di mille volte inferiore a quello richiesto dalla regola di Dulong e Petit.

Bontschew ha trovato (in parte con il calcolo) che  $Ac$  possiede, per l'alluminio, i seguenti valori:

|                 |             |           |              |              |              |
|-----------------|-------------|-----------|--------------|--------------|--------------|
| $t = 600^\circ$ | $300^\circ$ | $0^\circ$ | $-100^\circ$ | $-200^\circ$ | $-250^\circ$ |
| $Ac = 8,10$     | $6,58$      | $5,64$    | $5,12$       | $4,35$       | $3,86$       |

Numerose ricerche sulla grandezza del calore atomico dei metalli e sul calore molecolare delle combinazioni, di cui tratteremo in seguito, sono dovute a Tilden.

La regola di Dulong e Petit può essere spesso utilizzata per determinare il peso atomico di un elemento. Per il cloruro di indio, si è proposta la formula  $InCl^2$  e ciò ha dato  $In = 76$ . Ma questo valore non rientra nel sistema periodico e Mendéléieff ha adottato la formula  $InCl^2$ , che dà  $In = 114$ . Si ha  $c = 0,057$  per l'indio;  $A = 76$  dà  $Ac = 4,3$ , mentre  $A = 114$  dà il valore  $Ac = 6,5$ . La regola di Dulong e Petit indica quindi che bisogna prendere  $In = 114$ .

Occupiamoci ora dell'interpretazione teorica della legge di Dulong e Petit. Abbiamo indicato in diverse occasioni che il calore assorbito da un corpo, quando viene riscaldato di  $1^\circ$ , viene impiegato per aumentare la forza viva del moto delle molecole e per compiere un lavoro interno ed esterno; quest'ultimo è molto piccolo nei corpi solidi e nei liquidi, e possiamo trascurarlo. Abbiamo allora  $c = \Delta J + \Delta H$ , o  $Ac = A\Delta J + J\Delta H$ , essendo  $\Delta J$  impiegato ad aumentare la forza viva,  $\Delta H$  ad effettuare il lavoro interno. La grandezza  $\Delta J$  è, conformemente alla terminologia di Clausius, la capacità termica vera  $C$ , di modo che si ha

$$Ac = AC + A\Delta H \quad (4.60)$$

Abbiamo visto che le molecole di diversi gas possiedono alla stessa temperatura la stessa forza viva, che è proporzionale alla temperatura assoluta. L'assenza di scambio di energia, tra corpi a contatto la cui temperatura è la stessa, può estendersi ai corpi liquidi e solidi. In questo caso, per riscaldare  $1^\circ$  una qualsiasi sostanza, si spende la stessa quantità di calore per aumentare la forza viva di un atomo di quella sostanza; in altre parole, *la capacità termica atomica effettiva di tutti i corpi semplici è la stessa*. Risulta quindi chiaro che *il prodotto  $AC$  deve essere lo stesso anche per tutti i corpi semplici*, essendo  $AC$  la quantità di calore necessaria per aumentare la

forza viva degli atomi, quando si innalza di  $1^\circ$  la temperatura di quantità equivalenti di sostanza, che contengono lo stesso numero di atomi.

*Il prodotto della capacità termica vera per il peso atomico deve essere costante per tutti i corpi semplici.*

Clausius ammette che in generale la quantità  $C$  è perfettamente costante per un dato elemento, cioè che non cambia né con la temperatura, né nel passaggio da uno stato dell'elemento ad un altro; attribuisce tutte le variazioni della capacità termica  $c$ , o più esattamente  $c_v$ , alla variazione del lavoro interno.

La legge di Dulong e Petit, secondo la quale  $Ac$  è approssimativamente la stessa per tutti i corpi solidi semplici, porta ad ammettere che, negli elementi solidi, il lavoro interno compiuto tra lo stesso numero di atomi o rispetto ad un singolo atomo è approssimativamente lo stesso; in ciò consiste il significato teorico della legge menzionata. Il motivo delle discrepanze (per C, Si, B) è sconosciuta.

Boltzmann (1871), Richarz e Staigmüller tentarono di spiegare teoricamente che  $Ac = 6$  per elementi solidi. Richarz ha mostrato che  $Ac$  deve essere esattamente due volte più grande per lo stato solido che per lo stato gassoso, quando il gas è composto da atomi isolati e quindi si ha  $k = 5 : 3$ ; si deve allora impostare  $c = c_t$ . Si ha anche l'uguaglianza

$$c_p - c_v = \frac{1,987}{\mu}$$

dove  $\mu$  è il peso molecolare ed è quindi identico ad  $A$  per i gas monoatomici. Ponendo  $\mu = A$  e  $c_p = 5c_v/3$ , deduciamo da queste due uguaglianze esattamente  $Ac = 6$ ; ne risulta che  $Ac = 6$  per lo stato solido. Questo dovrebbe valere, ad esempio, per tutti i metalli il cui vapore, come quello del mercurio, è monoatomico. Richarz ha trovato che in generale  $Ac$  è approssimativamente uguale a 6, quando gli spostamenti degli atomi sono piccoli rispetto alle loro distanze reciproche. In caso contrario, sono possibili grandi deviazioni;  $c$  dipende particolarmente dalla temperatura. I corpi che hanno un piccolo volume atomico (peso atomico diviso per la densità), come Be, Bo e C, così come i corpi con un basso peso atomico danno valori di  $Ac$  troppo piccoli. Nel primo caso le distanze tra gli atomi sono piccole; nel secondo, gli spostamenti possono essere grandi a causa della ridotta massa degli atomi. Questo risultato teorico è confermato dai fatti. Altre ricerche teoriche sono dovute a Puschl (1903), ecc.

Laemmel, (1905) ha indicato che a causa della forte dipendenza che esiste tra la capacità termica e la temperatura, il valore  $Ac = 6,2$  è valido per vari elementi a temperature molto diverse e che è giustificato sostituire il numero 6,2 con un numero qualsiasi tra 3,5 e 9,5, variando le corrispondenti temperature in base al numero adottato. Prendendo per gli elementi solidi il punto di fusione, otteniamo la seguente interessante tabella:

| Elemento | Temperatura di fusione | Capacità termica $c$ alla temperatura di fusione | $A$ | $Ac$ |
|----------|------------------------|--|-----|------|
| Li       | 190°                   | 1,3  | 7   | 9,45 |
| Al       | 700                    | 0,35   | 27  | 9,45 |
| Na       | 100                    | 0,36   | 23  | 9,28 |
| S        | 120                    | 0,25   | 32  | 8,00 |
| Cu       | 1100                   | 0,145  | 64  | 9,28 |
| Ni       | 1600                   | 0,166  | 59  | 9,79 |
| Zn       | 420                    | 0,142  | 65  | 9,23 |
| Br       | -7                     | 0,114  | 80  | 9,12 |
| Ag       | 1040                   | 0,082  | 108 | 8,87 |
| Cd       | 315                    | 0,066  | 112 | 7,39 |
| Pb       | 330                    | 0,0413   | 207 | 8,53 |
|          |                        | Media  |     | 8,85 |

I valori  $Ac$  qui deviano dalla media, più o meno come quelli della tabella precedente.

F. E. Neumann ha trovato nel 1831 la seguente legge, che è in un certo senso una generalizzazione della legge di Dulong e Petit:

LEGGE DI NEUMANN: *Per tutti i corpi composti di struttura chimica simile, il prodotto della capacità termica per il peso molecolare è approssimativamente costante.*

Regnault, Pape e Kopp hanno confermato questa legge per numerosi gruppi di composti chimici. Elenchiamo alcuni di questi gruppi;  $c$  è la capacità termica,  $\mu$  il peso molecolare.

#### *Composti di tipo RO*

| Composto | $c$     | $\mu$ | $\mu cA$ |
|----------|---------|-------|----------|
| MgO      | 0,24394 | 40,3  | 9,83     |
| MnO      | 0,15701 | 70,8  | 11,14    |
| NiO      | 0,15880 | 74,6  | 11,86    |
| CuO      | 0,14201 | 79,2  | 11,27    |
| ZnO      | 0,12480 | 81,1  | 11,13    |
| HgO      | 0,05179 | 215,8 | 11,19    |
| PbO      | 0,05119 | 222,4 | 11,38    |
|          | Media   |       | 10,97    |

#### *Composti di tipo R<sup>2</sup>O<sup>3</sup>*

| Composto  | $c$     | $\mu$ | $\mu cA$ |
|-----------|---------|-------|----------|
| $Fe^2O^2$ | 0,17000 | 159,8 | 27,2     |
| $Cr^2O^4$ | 0,17960 | 152,0 | 27,4     |
| $As^2O^3$ | 0,12768 | 197,8 | 25,3     |
| $Sb^2O^3$ | 0,09009 | 287,8 | 25,9     |
| $Bi^2O^3$ | 0,06053 | 464,8 | 28,1     |
|           | Media   |       | 26,8     |

*Composti di tipo  $RCl^2$*

| Composto | $c$     | $\mu$ | $\mu cA$ |
|----------|---------|-------|----------|
| $MgCl^2$ | 0,19460 | 95,1  | 18,5     |
| $CaCl^2$ | 0,16420 | 110,7 | 18,2     |
| $SrCl^2$ | 0,11990 | 158,1 | 19,0     |
| $BaCl^2$ | 0,08957 | 207,7 | 18,6     |
| $ZnCl^2$ | 0,13618 | 135,9 | 18,6     |
| $SnCl^2$ | 0,10161 | 189,6 | 19,3     |
| $HgCl^2$ | 0,06889 | 270,6 | 18,7     |
| $PbCl^2$ | 0,06641 | 277,2 | 18,4     |
| $MnCl^2$ | 0,14250 | 125,6 | 17,9     |
|          | Media   |       | 18,58    |

*Composti di tipo  $AzO^3R$*

| Composto  | $c$     | $\mu$ | $\mu cA$ |
|-----------|---------|-------|----------|
| $AzO^3K$  | 0,23875 | 101,0 | 24,1     |
| $AzO^3Na$ | 0,27821 | 85,0  | 23,6     |
| $AzO^3Ag$ | 0,14352 | 169,7 | 24,4     |
|           | Media   |       | 24,03    |

*Composti di tipo  $SO^4R^2$*

| Composto   | $c$     | $\mu$ | $\mu cA$ |
|------------|---------|-------|----------|
| $SO^4K^2$  | 0,10910 | 174,0 | 33,1     |
| $SO^4Na^2$ | 0,23115 | 142,0 | 32,8     |
|            | Media   |       | 32,95    |

Diamo ora i valori medi delle capacità termiche molecolari  $\mu c$  per composti di differente tipi:

| Tipo     | $\mu c$ | Tipo            | $\mu c$ |
|----------|---------|-----------------|---------|
| $RO$     | 11,0    | $RI^2$          | 19,4    |
| $RO^2$   | 14,0    | $AzO^3R$        | 24,0    |
| $RO^3$   | 18,8    | $AzO^6R$        | 38,2    |
| $R^2O^3$ | 26,9    | $SO^4R$         | 26,4    |
| $RS$     | 11,9    | $SO^4R^2$       | 32,9    |
| $RS^2$   | 18,1    | $CO^3r$         | 21,4    |
| $RCl$    | 12,7    | $CO^3R^2$       | 29,1    |
| $RCl^2$  | 18,7    | $SO^4R + 5H^2O$ | 78,3    |
| $RI$     | 13,4    | $SO^4R + 7H^2O$ | 97,4    |

Molti fisici si sono occupati dell'influenza della composizione dei corpi sulla grandezza  $\mu c$ . Joule nel 1844 fu il primo a trovare una legge semplice; Woestlin la indicò nuovamente nel 1848: ma fu solo nel 18064 che fu formulata in modo definitivo da Kopp, che la verificò con risultati estremamente numerosi dovuti alle sue stesse ricerche.

Legge di Joule e Kopp: *La capacità termica molecolare di un composto solido è uguale alla somma delle capacità termiche atomiche degli elementi che entrano nella sua composizione.*

Si ha

$$\mu c = \sum n_i a_i c_i \quad (4.61)$$

$\mu$  e  $c$  si riferiscono al composto,  $c_i$  è la capacità termica,  $a_i$  il peso atomico, e quindi  $a_i c_i$  la capacità termica di un elemento, che entra nella struttura del composto;  $n_i$  è il numero degli atomi di questo elemento in una molecola del composto; si ha quindi  $\mu = \sum n_i a_i$ . Knopp ammette che la capacità termica atomica di tutti gli elementi, ad eccezione di O, H, Fl, B, Si, C, S, P è uguale a 6,4.

I composti del tipo  $RS$  danno per S la capacità termica  $11,9 - 6,4 = 5,5$ ; ma i composti del tipo  $RS^2$  danno  $(18,1 - 6,4) : 2 = 11,7 : 2 = 5,85$ . Kopp ha preso infine il valore 5,4 per S. Si deduce la capacità termica dell'ossigeno dei composti del tipo (vedere l'ultima tabella):

|           |                                   |     |
|-----------|-----------------------------------|-----|
| $SO^4R^2$ | $(32,9 - 6,4 \times 2 - 5,4) : 4$ | 3,7 |
| $RO$      | $11,0 - 6,4$                      | 4,6 |
| $RO^2$    | $(14,0 - 6,4) : 2$                | 3,8 |
| $RO^3$    | $(18,8 - 6,4) : 3$                | 4,1 |
| $R^2O^3$  | $(26,9 - 6,4 \times 2) : 3$       | 4,7 |

Kopp ha preso il numero 4 come valore medio della capacità termica atomica dell'ossigeno solido, cioè dell'ossigeno che entra nei composti chimici solidi. Ha adottato per C il numero 1,8 trovato per il diamante. In sintesi, Kopp si è fermato ai seguenti numeri, per gli elementi la cui capacità termica non è uguale a 6,4:

|           | Capacità termica |           | Capacità termica |
|-----------|------------------|-----------|------------------|
| <i>O</i>  | 4,0              | <i>C</i>  | 1,8              |
| <i>H</i>  | 2,4              | <i>Si</i> | 3,8              |
| <i>Fl</i> | 5,0              | <i>S</i>  | 5,4              |
| <i>B</i>  | 2,7              | <i>P</i>  | 5,4              |

Se si prendono questi numeri, e, per tutti gli altri elementi, il numero 6,4, si può calcolare la capacità termica  $c$  dei diversi composti solidi mediante la formula (59). I risultati sono approssimativamente esatti.

Stephan Meyer (1900) ha indicato che la legge che abbiamo appena enunciato - capacità termica molecolare uguale alla somma delle capacità termiche atomiche - è verificata in un modo tanto più esatto in quanto il composto in esame segue più da vicino quest'altra legge: volume molecolare uguale alla somma dei volumi atomici. Van Aubel (1901) ha combattuto questa affermazione.

Per i composti liquidi, la legge di Joule e Kopp non vale affatto.

Winkelmann ha trovato che si può calcolare la capacità termica  $c$  di diversi tipi di vetro con la formula  $cp = \sum c_i p_i$  nella quale  $p_i$  indica quantità in peso e  $c_i$  la capacità termica delle sostanze (ZnO,  $SiO^2$ ,  $K^2O$ , CaO, ecc.) che entrano nella composizione del vetro, e dove  $p = \sum p_i$ ; cioè il calcolo è conforme alla formula delle leghe.

Garnier era già arrivato nel 1852 a questo risultato, confermato poi dal Kopp, che la capacità termica dell'acqua solida che entra nella composizione dei sali idrati è uguale alla capacità termica del ghiaccio. Si ha infatti

$$(SO^4R + 7H^2O) - SO^4R = 97,4 - 26,4 = 71 = 7H^2O$$

da cui  $\mu c = 10,1$  per  $H^2O$  e

$$(SO^4R + 7H^2O) - (SO^4R + H^2O) = 97,4 - 78,319 = 71 = 7H^2O$$

da cui  $\mu c = 9,6$  per  $H^2O$ . La media è  $\mu c = 9,85$ ; ma si ha  $\mu = 18$  per l'acqua; pertanto  $c = 0,55$ . Si ha  $c = 0,5$  per il ghiaccio.

Abbiamo citato le ricerche di N. N. Békétow, che ha trovato, per la capacità termica atomica dell'idrogeno solido assorbito dal palladio, il numero 5,88; differisce in modo molto importante dal numero 2,3 ammesso da Kopp.

Reis e Schiff sono giunti a qualche risultato interessante relativamente alla capacità termica dei liquidi organici. Reis ha scoperto che le capacità termiche molecolari delle sostanze che formano una serie omologa hanno tra loro circa le stesse differenze. Così, per esempio, nella serie degli alcool  $C^nH^{2n+2}O$ , la capacità termica molecolare  $\mu c$  aumenta in media di 9,69, quando  $n$  aumenta di un'unità; nella serie degli acidi  $C^nH^{2n}O^2$ , tale aumento è 8,38, per cui l'aggiunta di  $CH^2$ , passando da una serie all'altra, modifica l'aumento della capacità termica molecolare.

Schiff ha scoperto tutta una serie di fatti interessanti riguardanti l'entità della capacità termica  $c$ , e, in particolare, la dipendenza che esiste tra essa e la temperatura. Se esprimiamo  $c$  nella forma  $c = c_0 + bt$ , si constata che  $c_0$ , e in misura ancora maggiore  $b$ , sono comuni alle serie intere di composti organici. Ci limitiamo a due esempi:

#### *Idrocarburi aromatici*

|               |                          |
|---------------|--------------------------|
| benzene       |                          |
| Toluene       |                          |
| Meta-xilene   | $c = 0,3834 + 0,001043t$ |
| Para-xilene   |                          |
| Etilbenzene   |                          |
| Pseudocumene  | $c = 0,3929 + 0,001043t$ |
| Mesitilene    |                          |
| Propilbenzene |                          |
| P-cimene      | $c = 0,4000 + 0,001043t$ |

#### *Acidi grassi*

|                    |                          |
|--------------------|--------------------------|
| Acido formico      | $c = 0,4966 + 0,000709t$ |
| Acido acetico      |                          |
| Acido propionico   | $c = 0,4440 + 0,001418t$ |
| Acido butirrico    |                          |
| Acido isobutirrico |                          |
| Acido valerianico  | $c = 0,4352 + 0,001418t$ |

È notevole che per l'acido formico,  $b$  sia esattamente la metà del valore che questo coefficiente possiede per gli altri acidi.

A. Nadiéjdine ha indicato una relazione più complicata tra la capacità termica dei liquidi e altre grandezze fisiche. Torneremo più avanti sul suo lavoro.



Mache (1901) ha mostrato che *la capacità termica  $c$  di un liquido deve essere approssimativamente uguale al doppio della capacità calorica vera del suo vapore*. La misura di quest'ultima è la grandezza  $c_v$ , e  $c$  si trova infatti, per una serie di liquidi, circa uguale a  $2c_v$ .

Per quanto riguarda i corpi gassosi, sembra a priori che si debbano trovare per essi relazioni particolarmente semplici tra la capacità termica e il peso atomico o molecolare. Si è particolarmente portati a pensare che la capacità termica  $c_v$  a volume costante rappresenti anche la capacità termica vera nel senso di Clausius, cioè la grandezza che, moltiplicata per il peso molecolare, dà un numero costante. Questa conclusione è basata anche come abbiamo visto, su fatto che il lavoro interno è piccolo nei gas. La capacità termica vera moltiplicata per il peso atomico deve, secondo questa visione teorica, essere una quantità costante per tutti i gas, e si è quindi portati a presumere che il prodotto della capacità termica  $c_v$  per il peso molecolare  $\mu$  sia una quantità proporzionale al numero  $n$  di atomi che entrano nella composizione di una molecola di gas. Il prodotto  $\mu c_v$  è uguale alla capacità termica molecolare a volume costante; quindi sembra che si debba avere per tutti i gas:

$$\frac{\mu c_p}{n} = \frac{c_{\mu,v}}{n} = \text{cost} \quad (4.62)$$

Così, ad esempio, per tutti i gas e vapori biatomici, come  $H^2, O^2, Az^2, Cl^2, Br^2, I^2, CO, AzO, HCl, BrCl$  si avrà  $c_{\mu,v} = \text{cost}$ ; sarà così anche per i gas e i vapori triatomici:  $CO^2, Az^2O, SO^2, H^2S$ , ecc. La quantità  $c_{\mu,v}$  può essere chiamata la capacità termica atomica media a volume costante. Poiché i pesi di gas corrispondenti ai pesi molecolari  $\mu$  occupano volumi uguali, o, che è la stessa cosa, poiché lo stesso numero di molecole (legge di Avogadro) è contenuto in volumi uguali di gas, la presunta uguaglianza delle capacità termiche molecolari  $\mu c_v$ , per i gas con lo stesso numero  $n$  di atomi nella molecola, porta a uguali capacità termiche  $\gamma_v$  di uguali volumi di questi gas; dalla formula (60) risulterà che  $\gamma_v : n$  deve essere lo stesso per tutti i gas.

Dalla formula (31), la differenza  $\gamma_p - \gamma_v$  è identica per tutti i gas, e il suo valore è

$$\gamma_p - \gamma_v = 0,0688 \quad (4.63)$$

se si pone  $v_0 = 1$ , cioè se si prendono volumi di tutti i gas uguali al volume dell'unità di peso d'aria a una temperatura e a una pressione date, essendo preso questo volume uguale a 1 per maggiore comodità. Con una tale scelta dell'unità di volume,

$$\gamma_p = \delta c_p \quad \gamma_v = \delta c_v \quad (4.64)$$

Ma le capacità termiche molecolari sono

$$c_{\mu,p} = \mu c_p = 28,88\gamma_p \quad c_{\mu,v} = \mu c_v = 28,88\gamma_v \quad (4.65)$$

poiché  $\mu = 28,88\delta$ . Si ottiene quindi, per la differenza di due capacità termiche molecolari, la formula (33)

$$c_{\mu,p} - c_{\mu,v} = 1,987 \quad (4.66)$$

Ci dobbiamo attendere che  $\gamma_v/n$  sia lo stesso per tutti i gas; le formule (60), (62) e (63) mostrano che allora  $c_{\mu,v}/n$  deve essere anche lo stesso per tutti i gas, e che inoltre  $\gamma_v/n$  e  $c_{\mu,p}/n$  devono avere lo stesso valore per i gas che seguono le leggi di Boyle e Gay-Lussac.

Da quanto detto, *sembra giustificato prevedere che la capacità termica atomica media a volume costante, cioè la quantità  $\mu c_v : n = c_{\mu,v} : n$  dove  $n$  indica il numero di atomi presenti nella composizione di una molecola di gas è lo stesso per tutti i gas, o che  $\gamma_{n:n}$ , essendo  $\gamma_n$  la capacità termica di un volume unitario, del gas a volume costante, è la stessa quantità per tutti i gas. Per i gas che seguono le leggi di Boyle e Gay-Lussac, ci si deve aspettare che le corrispondenti capacità termiche a pressione costante, cioè le quantità  $\mu c_p : n = c_{\mu,p} : n$  siano uguali per tutti questi gas.*

In particolare:

*Le capacità termiche  $\gamma_v$  e  $\gamma_p$  dei gas biatomici, come  $H^2$ ,  $O^2$ ,  $Az^2$ , CO, AzO riportati a volumi uguali, devono essere uguali tra loro: è evidente anche per le capacità termiche molecolari  $c_{\mu,v}$  e  $c_{\mu,p}$  che sono 28,88 volte maggiori di  $\gamma_v$  e  $\gamma_p$  (se queste ultime sono riferite al volume dell'unità di aria), o per le capacità termiche atomiche, uguali a  $\frac{1}{2}c_{\mu,v}$  e  $\frac{1}{2}c_{\mu,p}$ .*

Quest'ultima conclusione è stata solo confermata dall'esperienza per alcuni gas. Le osservazioni di Regnault danno, per le grandezze  $c_p\delta = \gamma_p$ , si veda la (62), valori che ci indicano di nuovo, aggiungendo quelli relativi a CO e AzO:

| Composti | $\gamma_p$ | $\frac{1}{2}c_{\mu,p} = \frac{1}{2}\mu c_p$ |
|----------|------------|---|
| $O^2$    | 0,2405     | 3,480                                       |
| $Az^2$   | 0,2365     | 3,413                                       |
| $H^2$    | 0,2359     | 4,409                                       |
| CO       | 0,2376     | 3,430                                       |
| AzO      | 0,2406     | 3,476                                       |

La capacità termica molecolare media  $c_{\mu,p}$  a pressione costante è uguale a 6,88 per questi cinque gas; la capacità termica atomica media  $\frac{1}{2}c_{\mu,p}$  è uguale a 3,44. Dalla formula (64), o tenendo conto delle grandezze  $c_v$  trovate sperimentalmente, si deduce la capacità termica molecolare media  $c_{\mu,v}$  a volume costante, uguale a 4,90; la capacità termica atomica media  $\frac{1}{2}c_{\mu,v}$  è uguale a 2,45.

*È quasi a questo, però, che si limita la concordanza tra i dati sperimentali e i risultati teorici a cui siamo giunti sopra.* Basta solo considerare i valori che si riferiscono a  $Cl^2$ ,  $Br^2$ ,  $I^2$ ,  $HCl$ ,  $HBr$ , ecc. per osservare differenze considerevoli; così per  $Cl^2$  otteniamo il valore  $\frac{1}{2}c_{\mu,v} = 3,10$ .

Analogamente, la costante della grandezza  $c_{\mu,v} : n$  per tutti i gas non si verifica pienamente, come mostra la tabella seguente:

| Substances                                   | $n$ | $\mu$ | $c_v$  | $c_{\mu,v} = \mu c_v$ | $c_{\mu,v} : n$ | $k = \frac{c_p}{c_v}$ |
|--|-----|-------|--------|-----------------------|-----------------|-----------------------|
| Hg . . . . .                                 | 1   | 200,0 | 0,0147 | 2,94                  | 2,94            | 1,66                  |
| O <sup>2</sup> . . . . .                     | 2   | 32,0  | 0,1544 | 4,95                  | 2,47            | 1,405                 |
| Az <sup>2</sup> . . . . .                    | 2   | 28,0  | 0,1735 | 4,86                  | 2,43            | 1,405                 |
| H <sup>2</sup> . . . . .                     | 2   | 2,0   | 2,4263 | 4,85                  | 2,43            | 1,405                 |
| CO . . . . .                                 | 2   | 28,0  | 0,1748 | 4,89                  | 2,44            | 1,403                 |
| AzO . . . . .                                | 2   | 30,0  | 0,1662 | 4,99                  | 2,49            | 1,394                 |
| Cl <sup>2</sup> . . . . .                    | 2   | 71,0  | 0,0873 | 6,20                  | 3,10            | 1,323                 |
| Br <sup>2</sup> . . . . .                    | 2   | 160,0 | 0,0428 | 6,84                  | 3,42            | 1,292                 |
| I <sup>2</sup> . . . . .                     | 2   | 254,0 | 0,0257 | 6,52                  | 3,26            | 1,307                 |
| HCl . . . . .                                | 2   | 36,5  | 0,1392 | 5,08                  | 2,54            | 1,394                 |
| HBr . . . . .                                | 2   | 81,0  | 0,0573 | 4,64                  | 2,32            | 1,431                 |
| HI . . . . .                                 | 2   | 128,0 | 0,0394 | 5,04                  | 2,52            | 1,397                 |
| CH <sub>4</sub> . . . . .                    | 2   | 162,5 | 0,0389 | 6,32                  | 3,16            | 1,317                 |
| BrI . . . . .                                | 2   | 207,0 | 0,029  | 6,14                  | 3,07            | 1,33                  |
| CO <sup>2</sup> { 0° . . . . .               | 3   | 44,0  | 0,1486 | 6,54                  | 2,18            | 1,311                 |
| { 100° . . . . .                             | 3   | 44,0  | 0,1695 | 7,48                  | 2,49            | 1,284                 |
| Az <sup>2</sup> O { 0° . . . . .             | 3   | 44,0  | 0,1513 | 6,66                  | 2,22            | 1,311                 |
| { 100° . . . . .                             | 3   | 44,0  | 0,1737 | 7,64                  | 2,55            | 1,274                 |
| SO <sup>2</sup> . . . . .                    | 3   | 64,0  | 0,1237 | 7,92                  | 2,64            | 1,248                 |
| H <sup>2</sup> S . . . . .                   | 3   | 34,0  | 0,1933 | 6,57                  | 2,19            | 1,258                 |
| AzH <sup>3</sup> { 0° . . . . .              | 4   | 17,0  | 0,3803 | 6,46                  | 1,61            | 1,317                 |
| { 100° . . . . .                             | 4   | 17,0  | 0,4159 | 7,07                  | 1,77            | 1,279                 |
| CH <sub>4</sub> . . . . .                    | 5   | 16,0  | 0,4495 | 7,19                  | 1,44            | 1,319                 |
| C <sup>2</sup> H <sub>4</sub> { 0° . . . . . | 6   | 28,0  | 0,2702 | 7,57                  | 1,26            | 1,245                 |
| { 100° . . . . .                             | 6   | 28,0  | 0,3523 | 9,86                  | 1,64            | 1,189                 |

E. Wiedemann ha determinato le capacità termiche dei vapori di diversi liquidi. Le sue osservazioni riferite a 0° portano alla tabella seguente:

| Vapours : or   | $n$ | $\mu$ | $c_v$  | $c_{\mu,v} = \mu c_v$ | $c_{\mu,v} : n$ | $k = \frac{c_p}{c_v}$ |
|--|-----|-------|--------|-----------------------|-----------------|-----------------------|
| Sulfure de carbone, CS <sup>2</sup> . . . . .                          | 3   | 76,0  | 0,1054 | 8,01                  | 2,67            | 1,248                 |
| Chloroforme, CHCl <sup>3</sup> . . . . .                               | 5   | 119,4 | 0,1178 | 14,05                 | 2,81            | 1,139                 |
| Bromure d'éthylène, C <sup>2</sup> H <sup>2</sup> Br . . . . .         | 8   | 109,0 | 0,1168 | 12,70                 | 1,59            | 1,159                 |
| Acétone, C <sup>3</sup> H <sup>6</sup> O . . . . .                     | 10  | 58,0  | 0,2636 | 15,29                 | 1,53            | 1,132                 |
| Benzine, C <sup>6</sup> H <sup>6</sup> . . . . .                       | 12  | 78,0  | 0,1981 | 15,46                 | 1,29            | 1,129                 |
| Ether acétique, C <sup>4</sup> H <sup>8</sup> O <sup>2</sup> . . . . . | 14  | 88,0  | 0,2394 | 21,07                 | 1,50            | 1,094                 |
| Ether, C <sup>4</sup> H <sup>10</sup> O . . . . .                      | 15  | 74,0  | 0,3455 | 25,57                 | 1,70            | 1,078                 |

I numeri nella penultima colonna di queste due tabelle mostrano che la capacità termica atomica media a volume costante non è affatto la stessa per i diversi gas; oscilla tra 1,26 e 3,42. I corpi semplici si dividono, per così dire, in due gruppi: H, O, Az e Hg, Cl, Br, I; il secondo gruppo presenta valori numerici di  $c_{\mu,v} : n$  maggiori del primo.

Ne consegue che anche per i gas la capacità termica reale non coincide con la capacità termica  $c_v$  e che quindi il punto di partenza del nostro ragionamento precedente non è corretto.

Berthelot ritiene che gli elementi (gas e vapori) formino quattro gruppi, per i quali  $c_{\mu,p}$  e  $c_{\mu,v}$  hanno i seguenti valori:

|   | $c_{\mu,p}$ | $c_{\mu,v}$ |
|---|-------------|-------------|
| 1° gruppo, gas monoatomici                        | 5,0         | 3,0         |
| 2° gruppo, gas biatomici non dissociabili         | 6,8         | 4,8         |
| 3° gruppo, gas biatomici dissociabili (Cl, Br, I) | 8,6         | 6,6         |
| 4° gruppo, vapori tetraatomici (P, As, ecc.)      | 13,4        | 11,4        |

Si ha approssimativamente  $c_{\mu,v} : n = 3$ .

Secondo Sohncke, le variazioni della capacità termica con la temperatura sono spiegate dal lavoro intramolecolare: il fatto che la capacità termica del vapore monoatomico di Hg sia indipendente da  $t$ , concorda perfettamente con questa opinione.

Abbiamo accennato ai tentativi fatti per determinare l'influenza del numero  $n$  di atomi sulla quantità  $k$ . Questi tentativi non potevano riuscire, perché l'ultima colonna delle tabelle precedenti mostra che la quantità  $k$  assume valori diversi per lo stesso valore di  $n$ . Se la legge di Dulong e Petit fosse applicabile ai gas, nel senso che la grandezza  $\mu c_v : n$  è costante, l'influenza di  $n$  su  $k$  sarebbe molto semplice. Si può infatti scrivere (64) sotto la forma  $c_p - c_v = 2/\mu$  (scriviamo 2 invece di 1,987). Aggiungendo  $\mu c_v/n = B$  dove  $B$  è un numero costante, si ottiene

$$c_p = \frac{2+nB}{\mu} \quad c_v = \frac{nB}{\mu}$$

e

$$k = 1 + \frac{2}{nB}$$

Per il vapore di mercurio, si ha  $n = 1$  e  $k = 1,666 = 5/3$ : si deduce  $B = 3$  e pertanto si avrà in generale per i gas

$$k = 1 + \frac{2}{3n}$$

Questa formula porterebbe per i gas biatomici al valore  $k = 4/3 = 1,33$ : ma l'osservazione dà, per la maggior parte di questi gas,  $k = 7/5 = 1,40$ , e per  $Cl^2$  e  $BrI$  un valore vicino a 1,33. Per  $n = 3$ , dobbiamo avere  $k = 1,22$ , ciò che non concorda più con i risultati sperimentali. Staigmüller e Fischer (1905) hanno eseguito ricerche in un modo analogo; quest'ultimo è giunto alla formula

$$k = 1 + \frac{5}{6n}$$

Naumann ha stabilito, basandosi su certe considerazioni che non tratteremo, la formula

$$k = \frac{n+5}{n+3}$$

che dà per  $n = 2$ ,  $k = 7/5$ , per  $n = 3$ ,  $k = 4/3$ , e per  $n = 4$ ,  $k = 9/7 = 1,286$ . Boltzmann ha cercato come  $k$  potesse dipendere dalla forma degli atomi in un gas monoatomico.

L'ignoranza in cui ci troviamo, riguardo al carattere dei moti intramolecolari e alla dipendenza che esiste tra questi e la struttura della molecola, non permette di risolvere teoricamente la questione della capacità termica dei corpi composti. Esiste, certamente, per questi ultimi una maggiore diversità di casi possibili che non per i corpi solidi semplici, nei quali l'ipotesi probabilmente esatta e almeno approssimativa di uno stesso lavoro interno semplifica molto la questione. Recenti studi teorici su questo argomento si devono a Boynton (1901) e Jeans (1901).

# 5 Trasformazione delle diverse forme di energia in energia termica. Fenomeni termochimici.

## 1. Sorgenti di calore

Il calore, essendo una forma di energia, può essere generato solo dalla trasformazione di una fonte di energia di altra forma già esistente, e il calore  $q$  che così si genera deve essere quantitativamente equivalente alla forma di energia  $e$  che è scomparsa. Se si misurano  $q$  ed  $e$  con unità equivalenti, cioè tali che spendendo queste unità di energia si ottengono uguali quantità di lavoro, si ha la semplicissima uguaglianza  $q = e$ . Le diverse forme di energia, che danno origine all'energia termica, sono dette sorgenti di calore. Si è introdotta, riguardo a queste sorgenti di calore, una terminologia poco precisa che consiste nel designare talvolta sotto il nome di sorgenti di calore i fenomeni che costituiscono la condizione stessa della trasformazione dell'energia stessa  $e$  in energia termica  $q$ , o accompagnante tale trasformazione. Pertanto, classifichiamo costantemente l'urto e l'attrito, ad esempio, tra le sorgenti di calore, sebbene si tratti poi della trasformazione dell'energia di movimento complessivo dei corpi in energia termica, che avviene nell'urto nell'attrito; è l'energia cinetica dei corpi che qui è in realtà la sorgente di calore. Inoltre non è corretto indicare come sorgenti di calore la combustione di corpi, le reazioni chimiche; la vera sorgente di calore è, in questo caso, l'energia potenziale chimica di corpi di natura diversa. Tra le sorgenti di calore non devono essere conteggiate anche la compressione che si produce artificialmente nell'aria più leggera, o la condensazione che risulta dall'attrazione reciproca delle particelle dei corpi (corpi celesti). Nel primo caso la sorgente di calore è l'energia di movimento del pistone del compressore, o, se torniamo più indietro, l'energia che è stata utilizzata per mettere in moto il pistone; nel secondo caso si tratta dell'energia potenziale di masse che si attraggono, la quale prima si trasforma in energia di movimento di queste masse.

Abbiamo già considerato diversi casi in cui il calore è prodotto a partire da altre forme di energia, e ne parleremo ancora nelle Parti di questa opera che trattano queste forme di energia. Daremo solo, in questo capitolo, un assaggio delle varie circostanze in cui compare l'energia termica; insistendo soprattutto su un caso che non abbiamo ancora considerato; quello in cui l'energia chimica si trasforma in energia termica, cioè dove si tratta di ciò che si chiamano i fenomeni termo chimici.

Supponiamo note le nozioni di equivalenza del calore e del lavoro, dell'equivalente meccanico  $E$  del calore e d'equivalente termico del lavoro  $A = 1 : E$ . Abbiamo già definito queste nozioni nel primo volume e ce ne siamo serviti numerose volte nei capitoli precedenti di questo volume. Parleremo in seguito dei metodi di determinazione della grandezza  $E$ .

Considerando i vari casi di trasformazione di una forma di energia in un'altra, lasceremo da parte, in questo Capitolo come nel seguente, tutto ciò che riguarda il secondo principio della Termodinamica.

I. ENERGIA DI MOVIMENTO DEI CORPI. - Quando la massa  $m$  si muove con la velocità  $v$ , l'energia di movimento  $e$  è uguale a  $\frac{1}{2}mv^2$ ; se gli elementi  $dm$  della massa  $m$  si muovono con velocità diverse, si ha  $e = \frac{1}{2} \int v^2 dm$ , estendendosi l'integrale a tutta la massa in movimento. Nel caso di una rotazione, si ha la formula  $e = \frac{1}{2}K\omega^2$ , dove  $K$  indica il momento d'inerzia del corpo

rispetto all'asse di rotazione,  $\omega$  la velocità angolare. Quando  $m$  e  $v$  sono espressi in unità CGS,  $e$  si trova espressa in *erg*;  $10^7 \text{ erg} = 0,24$  piccole calorie. Nel caso di movimento di traslazione di un corpo, si ha quindi

$$q = \frac{1}{2}mv^2 \cdot 10^{-7} \cdot 0,24 \text{ pic. cal.} = \frac{12mv^2}{10^9} \text{ pic. cal.} \quad (5.1)$$

Nel caso generale di un corpo dotato di un moto di rotazione,

$$q = \frac{1}{2}K\omega^2 \cdot 10^{-7} \cdot 0,24 \text{ pic. cal.} = \frac{12K\omega^2}{10^9} \text{ pic. cal.} \quad (5.2)$$

Nel caso generale del moto di un corpo

$$q = \frac{12 \int v^2 dm}{10^9} \text{ pic. cal} \quad (5.3)$$

Se solo una parte dell'energia di movimento si trasforma in energia termica, le velocità  $v_0$  o  $\omega_0$  si cambiano in  $v$  o  $\omega$ ,  $q$  si calcola con le seguenti formule:

$$\begin{aligned} q &= \frac{12(v_0^2 - v^2)}{10^9} \text{ pic. cal.} \\ q &= \frac{12K(\omega_0^2 - \omega^2)}{10^9} \text{ pic. cal.} \\ q &= \frac{12 \int (v_0^2 - v^2) dm}{10^9} \text{ pic. cal.} \end{aligned}$$

II. ENERGIA RADIANTE. - Quando l'energia radiante dell'etere libero raggiunge, propagandosi, l'etere coinvolto negli intervalli tra gli elementi della materia (secondo la terminologia che abbiamo adottato nel volume II), si trasforma parzialmente, e talvolta completamente, in energia termica; si dice quindi che l'energia radiante viene assorbita dal corpo in esame. Questo assorbimento può cessare a una distanza molto piccola dalla superficie del corpo, ma durare anche per l'intero percorso della radiazione attraverso il corpo. Nel primo caso si dice che c'è assorbimento superficiale (alla superficie), nel secondo assorbimento interno (all'interno). Come in ogni apporto di energia termica ad un corpo, una parte dell'energia radiante assorbita è impiegata nel lavoro interno, e, più in generale, nel lavoro interno ed esterno. Inoltre, una parte dell'energia radiante può trasformarsi direttamente in altre forme di energia, energia chimica ad esempio.



fig. 98

La frazione dell'energia radiante assorbita da un corpo dipende dalle proprietà speciali di quest'ultimo, da ciò che si chiama il suo potere assorbente. Non esiste alcun metodo che permette una misura diretta dell'energia radiante. Per misurarla, bisogna trasformarla, il più possibile interamente, in energia termica che poi si valuta.

Un interessante esempio di trasformazione dell'energia radiante in energia termica, di cui una parte è convertita sul posto in lavoro, si presenta nel radiometro immaginato nel 1873 da Crookes. Il radiometro si compone comunemente di un recipiente sferico in vetro o piriforme (fig. 98), nel quale l'aria è stata rarefatta al più alto grado possibile. All'interno di questa sfera, è posto, su una punta verticale, un piccolo cappello in vetro, al quale sono fissate quattro lamine in mica o in alluminio; queste lamelle o alette sono disposte verticalmente e ricoperte di nero fumo solo su una faccia. Se si fanno cadere sullo strumento dei raggi solari o quelli di un'altra sorgente di energia radiante, la parte mobile si mette rapidamente a ruotare e, in questo movimento, le facce non annerite avanzano. Si troverà in seguito una panoramica della bibliografia di questa questione, che è molto ricca e si estende quasi esclusivamente agli anni dal 1874 al 1879 (vedi anche volume II).

Si è cercato di spiegare con diverse ipotesi la rotazione delle alette del radiometro. Reynolds ha pensato che ci fosse una vaporizzazione di tracce di liquido (acqua, mercurio) sulla faccia annerita e che il movimento fosse prodotto dalla tensione del vapore che si era formato. Zöllner ammetteva una vaporizzazione del vetro stesso, dell'alluminio o del nerofumo sotto l'azione dei raggi incidenti. Alcuni scienziati, infine, credevano che un ruolo fosse svolto, nel radiometro, dai fenomeni elettrici. Tutte queste ipotesi sono state abbandonate e il movimento osservato è ora attribuito all'influenza delle tracce di gas rimaste all'interno del radiometro. Il lato annerito si riscalda più fortemente del lato lucido, in modo che le molecole di gas rimbalzano sul primo con maggiore velocità rispetto al secondo. Ricevono, per così dire, una scossa dal lato annerito, che, secondo la legge dell'uguaglianza di azione e reazione, è così sottoposto a una pressione che lo fa indietreggiare. Si dimostra che le forze, che mettono in moto il radiometro, sono infatti forze interne, facendo fluttuare il radiometro; le alette ruotano da un lato e l'involucro di vetro dal lato opposto.

Doule (1899) ha misurato l'entità della pressione che agisce sulle alette del radiometro; ha utilizzato una sospensione bifilare e ha misurato la rotazione prodotta da questa pressione. Ha trovato le seguenti pressioni, espresse in  $10^{-5}$  dine per centimetro quadrato, nel caso in cui la sorgente luminosa si trova a 50 cm di distanza dal radiometro: lampada di Hefner-Altenneck da 7 a 8; candela di stearina (6 in 500 g) da 10 a 41; becco d'Argand da 70 a 80; becco di Auer da 40 a 50. La tensione del gas nel radiometro era inferiore a 0,0027 mm; per una tensione del gas maggiore si aveva una pressione dovuta alla minore radiazione. Riecke è giunto pure a risultati quantitativi analoghi.

III. ENERGIA DELLA CORRENTE ELETTRICA. - Considereremo, nel volume IV, la trasformazione in energia termica dell'energia della corrente elettrica. Affinché la nostra attuale esposizione sia completa, diamo ora la formula che governa questa trasformazione:

$$q = 0,24i^2rt = 0,24iet = 0,24\frac{e^2}{r}t \text{ pic. cal.} \quad (5.4)$$

indicando  $i$  l'intensità della corrente in ampère,  $r$  la resistenza in ohm del conduttore nel quale si libera la quantità di calore  $q$ ,  $e$  la forza elettromotrice che agisce sul conduttore o la differenza di potenziale alle sue estremità in volt, e infine  $t$  il tempo (in secondi) durante il quale la corrente passa nel conduttore.

IV. ENERGIA POTENZIALE DI CORPI CHE SI ATTRAGGONO SECONDO LA LEGGE DI GRAVITAZIONE. - Due masse  $m$  e  $m'$ , la cui distanza reciproca è  $\rho$ , si attraggono con una forza

$$f = C\frac{mm'}{\rho^2} \text{ dine} \quad (5.5)$$

dove  $C = 1 : 149000000$ , se  $m$  e  $m'$  sono espressi in grammi, e  $\rho$  in centimetri. Il loro potenziale reciproco  $W$  è

$$W = C \frac{mm'}{\rho} \quad (5.6)$$

Quando la distanza varia da  $\rho_0$  a  $\rho$  e quindi il potenziale da  $W_0$  a  $W$ , l'energia persa  $e$ , che corrisponde al lavoro effettuato  $r$ , è

$$e = r = W - W_0 = C \left( \frac{mm'}{\rho} - \frac{mm'}{\rho_0} \right) \quad (5.7)$$

Quando si considerano due masse isolate  $m, m'$ , l'energia potenziale si trasforma dapprima in energia di moto di queste masse e, in assenza di un mezzo resistente, si trasforma in energia termica solo nell'urto delle masse. Quando due sfere omogenee (o la cui densità è funzione della distanza dal centro) di raggi  $R_1$  e  $R_2$  hanno il centro ad una distanza  $\rho$ , la quantità di calore  $q$  che può sorgere, per effetto della loro attrazione reciproca, quando entrano in contatto, è

$$q = C \left( \frac{mm'}{R_1 + R_2} - \frac{mm'}{\rho} \right) \text{ erg} = \frac{0,24Cmm'}{10^7} \left( \frac{1}{R_1 + R_2} - \frac{1}{\rho} \right) \text{ pic. cal} \quad (5.8)$$

Abbiamo chiamato auto-potenziale di un sistema la grandezza

$$W = \frac{1}{2} C \sum \sum \frac{mm'}{s} \quad (5.9)$$

dove il simbolo  $\sum \sum$  significa che ogni massa del sistema deve essere combinata con tutte le altre masse. Se, passando il sistema dalla sua condizione iniziale ad una nuova posizione, il suo auto-potenziale varia da  $W_0$  a  $W$ , le forze di mutua attrazione delle masse compiono il lavoro  $W - W_0$ . Quando tutto il sistema è composto da masse isolate, che si scontrano costantemente, e di conseguenza richiamano per struttura un gas o un vapore, possiamo ammettere che tutto il lavoro  $W - W_0$  produce il calore  $q$ , per cui

$$q = (W - W_0) \text{ erg} = \frac{24(W - W_0)}{10^9} \text{ pic. cal} \quad (5.10)$$

Indicando con  $W_m$  il massimo valore dell'auto-potenziale di un sistema, la riserva  $e$  di energia potenziale nel sistema è in generale

$$e = W_m - W \quad (5.11)$$

Questa espressione si annulla quando  $W = W_m$ , cioè quando il sistema ha raggiunto la massima condensazione possibile. Per una dispersione iniziale infinitamente grande del sistema, si ha  $W_0 = 0$ , di modo che tutto il calore liberato nella formazione del sistema a partire dallo stato infinitamente disperso è

$$q = W_m \text{ erg} = \frac{24W_m}{10^9} \text{ pic. cal} \quad (5.12)$$

non tenendo conto del calore prodotto a scapito di altre forme di energia, come per esempio quella chimica.

Per una sfera omogenea, si ha la formula  $W = \frac{16}{15} C \pi^2 k^2 R^5$ . Introducendo la massa  $M = \frac{4}{3} \pi k R^3$ , si ha

$$W = \frac{3CM^2}{5R} \quad (5.13)$$

Si deduce dalla formula (13), per il calore che si libera nella formazione di una sfera omogenea a partire dallo stato di dispersione infinita:

$$q = \frac{72CM^2}{5 \cdot 10^9 R} \text{ pic. cal.} \quad (5.14)$$



dove la massa  $M$  della sfera deve essere espressa in grammi, il raggio  $R$  in centimetri;  $C = 1 : 14900000$ .

Se la sfera di raggio  $R$  subisce una condensazione, e se si indica con  $R'$  il nuovo raggio, si libera in questa condensazione una quantità di calore

$$q = \frac{72CM^2}{5 \cdot 10^9} \left( \frac{1}{R} - \frac{1}{R'} \right) \text{ pic. cal.} \quad (5.15)$$

Quando il raggio diminuisce di  $1/n$ , cioè quando  $R' = \frac{n-1}{n}R$ , si ha

$$q = \frac{72CM^2}{5 \cdot 10^9 (n-1) R} \text{ pic. cal} \quad (5.16)$$

Se si sostituisce  $C$  con il suo valore numerico, e se si esprime  $q$  in grandi calorie, si ottiene

$$q = \frac{0,697M^2}{10^{18} (n-1) R} \text{ gr. cal.} \quad (5.17)$$

È molto probabile che la principale fonte di calore solare vada ricercata proprio nella persistente condensazione della massa del Sole. Mediante la formula (18) si può calcolare approssimativamente quale quantità di calore deve essere emessa, quando il raggio del Sole diminuisce, ad esempio di 0,0001 della sua grandezza; si ha allora  $n = 10000$ . Se si sostituisce  $M$  con la massa del Sole in grammi e  $R$  con il raggio del Sole in centimetri, si ottiene una quantità di calore che potrebbe riscaldare di  $2860^\circ$  una massa d'acqua pari alla massa solare. Questa quantità di calore garantirebbe, per 2290 anni, un irraggiamento termico pari a quello attualmente posseduto dal Sole.

V. ENERGIA DI UNA CARICA ELETTRICA - Studieremo nel volume IV la trasformazione dell'energia di una carica elettrica in energia termica. Per completare qui, diamo l'espressione della quantità di calore  $q$  che si libera quando l'energia elettrica della carica viene interamente convertita in calore:

$$q = 0,12VE = 0,12\frac{E^2}{c} = 0,12cV^2 \text{ pic. cal.} \quad (5.18)$$

dove  $V$  indica il potenziale della carica del conduttore in volt,  $c$  la capacità di questo conduttore in farad, e  $E$  la sua carica in coulomb.

VI. ENERGIA CHIMICA - Dedicheremo i paragrafi seguenti di questo capitolo alla trasformazione dell'energia chimica in energia termica.

VII. ENERGIA MOLECOLARE - Si possono indicare tutta una serie di casi, non classificabili tra i precedenti, in cui il calore si forma a spese dell'energia potenziale delle molecole. Ne indicheremo alcuni.

1. Quando un corpo allo stato gassoso assume dapprima lo stato di vapore saturo, poi lo stato liquido, o quando un corpo allo stato liquido si solidifica, il calore latente di vaporizzazione o il calore latente di fusione si liberano. Parleremo in seguito in dettaglio di questo fenomeno.

2. Quando l'area della superficie di una massa liquida diminuisce, le forze molecolari necessarie per l'esistenza della tensione superficiale compiono un lavoro e una parte dell'energia superficiale molecolare si trasforma in calore. Svilupperemo poi la teoria di questo fenomeno e mostreremo che, ad esempio, per una diminuzione della superficie di una data massa d'acqua di  $1 \text{ cm}^2$ , vengono rilasciate circa  $10^{-6}$  piccole calorie.

3. Il cambiamento di volume o di forma di un corpo solido sotto l'azione di forze esterne può anche essere accompagnato da una trasformazione dell'energia potenziale molecolare in calore.

4. Un caso notevole di emissione di calore si osserva quando si mescola una polvere secca con un liquido. Questo fenomeno fu scoperto da Pouillet (1822) e da allora è stato studiato da molti fisici, senza che la vera causa potesse essere ancora del tutto chiarita. Tra questi fisici citeremo

Jungk (1865), Meissner, Cantoni (1866), Lagergren (1899), Wiedemann e Lüdeking (1885), Martini (1896-1904), Bellati (1900), Linedarger (1901), Parks (1902), Bellati e Tenazzi (1902), Schwalbe (1905), ecc. Una bibliografia completa si trova nel lavoro di Schwalbe. Un'esposizione dettagliata di tutte le teorie è contenuta nell'ultima opera di Martini (1904). La causa di questo fenomeno deve risiedere, secondo alcuni autori, in una compressione del liquido prodotta dalle forze molecolari. Martini pensa che uno strato di liquido si solidifica sulla superficie dei corpuscoli solidi e viene rilasciato il calore latente di fusione. Parks ha riscontrato che se si bagna, con acqua a circa 7°, dell'acido silicico, sabbia o polvere di vetro, si libera una quantità di calore proporzionale alla superficie dei grani e pari in media a 0,0005 piccole calorie per centimetro quadrato. La ricerca di Bellati e Tenazzi ha portato a risultati contraddittori con l'ipotesi di Martini. Jungk fu il primo a notare che l'acqua a temperatura inferiore a 4° non provoca il riscaldamento della sabbia, ma un raffreddamento, e ciò era favorevole alla teoria della compressione, poiché (come vedremo più avanti (Capitolo IX, § 8) l'acqua si riscalda in una compressione al di sopra di 4°, si raffredda al di sotto di 4°. Schwalbe (1900) ha confermato questa osservazione per la sabbia e l'acido silicico. A 4°, ha trovato che la bagnatura non produceva variazioni di temperatura. Il massimo sviluppo di calore avviene per una determinata proporzione della miscela. ha trovato il massimo effetto nella miscela di 10 grammi di acido silicico con 20 grammi di acqua a 16,3°; il calore rilasciato arrivava fino a 6,16 *cal g*.

VIII. ENERGIA INTRA ATOMICA (?). - I composti del radio possiedono la notevole proprietà di sprigionare continuamente calore, sicché la loro temperatura è sempre superiore a quella dell'involucro. Secondo le misurazioni di P. Curie e A. Laborde (1903), 1 grammo di cloruro di radio emette in un'ora circa 100 piccole calorie. Durante questo periodo, la frazione di radio trasformata può essere solo molto piccola. È stato calcolato su basi ipotetiche che la vita media del radio sarebbe di circa 3000 anni; il risultato sarebbe che l'energia totale di 1 grammo di cloruro di radio raggiungerebbe i 3 miliardi di calorie, una quantità equivalente a quella emessa dalla combustione di diverse tonnellate di carbone. Si è cercato di spiegare l'emissione spontanea e continua di energia manifestata dalle sostanze radioattive con due ipotesi. Nella prima si assume che l'energia sia fornita dall'esterno, sotto forma di uno speciale irraggiamento. Questa radiazione, di natura sconosciuta, provocherebbe nelle sostanze radioattive un fenomeno analogo a quello che sembra verificarsi con le sostanze fosforescenti. Nella seconda ipotesi si assume che l'energia sia prodotta dalla sostanza attiva stessa; l'emissione di energia deve quindi essere accompagnata da una modifica di tale sostanza. P. Curie e M.me Curie hanno ipotizzato che la trasformazione debba riguardare l'atomo radioattivo stesso, che subisce così una vera disaggregazione e una trasmutazione che sfocia in atomi diversi. In altre parole, si presume che il calore rilasciato avvenga a spese di un'energia intra atomica, l'atomo chimicamente semplice che possiede in realtà una struttura complessa e una notevole fonte di energia intra atomica.

## 2. Fondamenti della termochimica

L'insieme di due o più sostanze, diverse dal punto di vista chimico, capaci di reagire chimicamente tra loro e prese in quantità tali da entrare pienamente in tale reazione, possiede una certa fonte di energia chimica potenziale, misurabile dalla quantità di calore *q* rilasciata durante la reazione. La termochimica si occupa dello studio dei fenomeni termici, che accompagnano le reazioni chimiche. Fa parte della Chimica ed è esposta in dettaglio nei Trattati di Chimica, così come in opere speciali. Tuttavia, i suoi fondamenti generali, i metodi che utilizza e alcuni dei risultati acquisiti sono di grande interesse anche per la fisica, e per questo riteniamo necessario parlarne almeno brevemente.

La termochimica è di grande importanza per la tecnologia, che ottiene le riserve di energia che le sono utili dalla combustione di vari materiali infiammabili, e per la fisiologia, che guarda ai

vari fenomeni termici, di cui il corpo degli animali è sede, come il risultato di specifiche reazioni chimiche.

I fenomeni di dissoluzione, posti al limite di separazione dei fenomeni chimici e fisici, sono accompagnati anche dal rilascio o assorbimento di calore; sono strettamente legati a molte reazioni chimiche, ed è per questo che sono studiati anche nei trattati di termochimica. Tuttavia non ci soffermeremo ora su questi fenomeni, perché dovremo considerarli nei capitoli di questo volume dedicati in modo generale al passaggio dello stato di un corpo a un altro. Allo stesso modo parleremo più avanti (cap. XIV, § 7) dei fenomeni termici che si manifestano nella mescolanza di liquidi.

Mostreremo prima come i risultati della ricerca termochimiche sono rappresentati sotto forma di equazioni. Si scrivono a sinistra le formule chimiche delle sostanze che entrano in gioco nella reazione, a destra le formule delle sostanze che compaiono dopo la reazione, più la quantità di calore  $q$  rilasciata da quest'ultima; per esempio:



Talvolta, le formule sono poste tra parentesi:



Quando il corso della reazione non presenta dubbi, si scrivono le formule delle sostanze che reagiscono una dopo l'altra e tra parentesi, separate da virgole, ad esempio:



Quando si utilizzano i risultati della ricerca termochimica espressi in valori numerici, è necessario osservare con quali unità si valuta il calore  $q$  e a quali quantità di sostanze reattive si riferisce. La quantità di calore  $q$  è espressa in piccole o grandi calorie; Ostwald esprime  $q$  con un'unità particolare, che designa con  $K$  e che è uguale alla quantità di calore necessaria per aumentare da  $0^\circ$  a  $100^\circ$  la temperatura di 1 grammo di acqua. Abbiamo circa  $K = 100$  piccole calorie = 0,1 grandi calorie.

Il calore  $q$  è riferito sia a un peso determinato e sempre uguale di una delle sostanze che reagiscono, oppure ad una grammo-mole di tutte queste sostanze, cioè a  $\mu$  grammi di ciascuna di esse, dove  $\mu$  è il peso molecolare. Così è possibile, ad esempio, caratterizzare i fenomeni termici che accompagnano l'ossidazione o la combustione dei corpi, indicando la quantità di calore  $q$  che si sprigiona nell'ossidazione dell'unità di peso del corpo o nel dispendio dell'unità di peso d'ossigeno, o nell'ossidazione di  $\mu$  grammi della sostanza, essendo  $\mu$  il peso molecolare di quest'ultima. Così, ad esempio, il calore di combustione dell'etilene ( $C^2H^4$ ) è, secondo alcuni autori, 11,88 grandi calorie, secondo altri 333,3 grandi calorie. Il primo numero si riferisce a 1 grammo di etilene, il secondo a 28 grammi, essendo il peso molecolare  $\mu$  dell'etilene 28.

Nelle *Tabellen* di Landolt e Börnstein, i calori di combustione sono dati in grandi calorie e riferiti a 1 kg di sostanza. Nelle tabelle di W. F. Louguinine, i numeri sono dati in piccole calorie, riferite a 1 g, e in grandi calorie, riferite a 1 grammo-mole ( $\mu$  grammi) della sostanza. Nei trattati di chimica (Ostwald, Nernst, etc), nell'opera di Berthelot, *Thermochimie, Données et lois numériques*, 1897, e nell'*Annuario del Bureau des Longitudes* (vedi anno 1908),  $q$  è riferito a un grammo-mole e espresso in grandi calorie; lo stesso vale quando il risultato di una reazione termochimica è scritto come un'equazione, si veda (20,a,b,c); così in (20,a),  $C$  e  $O^2$  denotano 12 g di carbonio e 32 g di ossigeno: in (20,c), HCl e NaOH indicano che la reazione avviene tra 36,4 g di acido cloridrico e 40 g di soda caustica.

Chiamiamo effetto termico di una reazione chimica la quantità di calore  $q$ , che viene rilasciata in questa reazione tra le grammo-moli delle diverse sostanze.

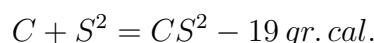
L'effetto termico di molte reazioni dipende dalla quantità di acqua in cui le sostanze sono disciolte. C'è un caso particolare importante in cui questa quantità d'acqua è così grande che una nuova aggiunta non esercita più influenza sull'effetto termico della reazione. Si aggiungono allora alle formule sostanze le lettere *Aq* (acqua). Così, per esempio, l'uguaglianza



significa che nella miscela di 56 g di KOH e di 36,4 g di HCl, entrambi presi sotto forma di soluzioni estese si liberano 13,7 grandi calorie abbondanti; è superfluo scrivere  $H^2O$  a destra, poiché l'acqua che si forma non produce alcun effetto termico, mescolandosi alla grande quantità (*Aq*).

L'effetto termico della reazione dipende dallo stato solido, liquido o gassoso in cui si trovavano le sostanze; Ostwald ha proposto, per questo motivo, di scrivere le formule per i liquidi con caratteri romani ordinari, per i gas in corsivo e per i solidi in grassetto.

Una reazione chimica può avvenire con emissione o assorbimento di calore. Nel primo caso essa si dice *esotermica*, nel secondo *endotermica* ( $q < 0$ ). Alle reazioni endotermiche appartiene ad esempio la formazione di  $CS^2$ :

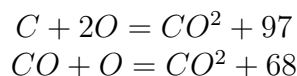


cioè che 12 g di carbonio di uniscono a 64 g di zolfo, assorbendo 19 grandi calorie. La formazione di  $O^3$  (ozono),  $Cl^2O$ , HI,  $Az^2O$ ,  $AzO^2$ , AuI, ecc. si effettuano pure in modo endotermico.

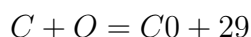
La termochimica si basa sulla legge di Hess (1840), secondo la quale *la quantità totale di calore, rilasciata nel passaggio da un gruppo A di sostanze ad un gruppo B, è indipendente dalla natura di tale passaggio, cioè dalla natura e dalla sequenza delle reazioni intermedie, a condizione che lo stato fisico (nel senso ampio del termine) dei gruppi A e B sia lo stesso in tutti i casi*. È notevole che questa legge, che è ovviamente una forma particolare del principio di conservazione dell'energia, sia stata trovata e formulata in modo molto preciso prima della scoperta di questo principio.

La notevole importanza della legge di Hess risiede nel fatto che essa permette di calcolare l'effetto termico di una reazione, quando è impossibile misurarlo direttamente. Facciamo alcuni esempi.

Determiniamo il calore rilasciato nella formazione di CO da carbonio e ossigeno. Il calore di formazione di  $CO^2$  a partire da C e  $O$  è dato dall'osservazione diretta, e si ha

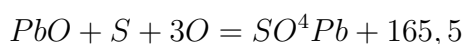


(d'ora in poi esprimeremo tutte le quantità di calore in grandi calorie). Secondo la legge di Hess, il calore di formazione di  $CO^2$  da C e  $O^2$  deve essere uguale al calore di formazione di CO da C e O, più il calore di formazione di  $CO^2$  da CO e O. Ne consegue che

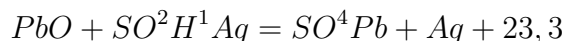


Siamo anche riusciti a determinare direttamente questo numero e abbiamo trovato valori molto vicini a quello calcolato. Si noterà che l'ultima uguaglianza si ottiene sottraendo le due precedenti. In generale, la legge di Hess permette di effettuare sulle equazioni termochimiche le stesse operazioni che sulle equazioni ordinarie; possiamo sommarle, sottrarle e passare i termini da un membro all'altro.

Ecco un altro esempio interessante, relativo all'anidride  $SO^3$ . Se una miscela di PbO e S viene bruciata in ossigeno, si forma  $SO^4Pb$  e viene rilasciato  $q = 165,5$ . Quindi si ha



Se si scioglie PbO in  $SO^4H^2$  diluito, si ottiene



Sottraendo questa uguaglianza dalla precedente, viene

$$S + 3O + Aq = SO^4H^2Aq + 142,2$$

Infine, si ha, nella soluzione di  $SO^2$  in acqua

$$SO^2 + Aq = SO^4H^2Aq + 41,1$$

Se si sottrae questa uguaglianza dalla precedente, viene

$$S + 3O = SO^3 + 101,1$$

Si ottiene in questo modo il calore di formazione di  $SO^3$  a partire da S e  $O^3$ .

La legge Hess permette di calcolare il calore di formazione  $q$  delle sostanze organiche, quando è noto il loro calore di combustione  $Q$ . Sia  $Q'$  la somma dei calori di combustione delle parti costituenti il composto; si ha, secondo la legge di Hess,  $Q' = q + Q$ ; ne consegue che

$$q = Q' - Q \quad (5.22)$$

La grandezza  $Q'$  si calcola facilmente, se si ammette per ogni atomo H, C e S del composto le quantità di calore seguenti:

|       |      |      |
|-------|------|------|
| H     | C    | S    |
| 33,75 | 94,3 | 71,1 |

Così, ad esempio, nella combustione di un grammo-mole di alcol etilico  $C^2H^6O$ , il cui peso molecolare è 46, si ottiene il numero 340 come calore di combustione di un grammo-mole, mentre il calore di combustione delle parti costituenti è

$$Q' = 94,3 \times +33,75 \times 6 = 391$$

Il calore di formazione di una grammo-mole di alcool etilico è pertanto

$$q = Q' - Q = 391 - 340 = 51$$

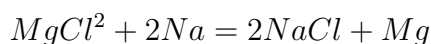
Calcolando il calore di formazione  $q$  in questo modo, a volte si trovano valori negativi, il che indica che la formazione della sostanza in esame avviene per via endotermica. Così, ad esempio, il calore di combustione di  $CS^2$ ,  $C^2H^4$  è maggiore della somma dei calori di combustione delle parti costituenti.

Citiamo un altro esempio, che fornisce una conferma sperimentale diretta della legge di Hess. Supponiamo dato 1 grammo-mole di  $AzH^2$ , 1 grammo-mole di HCl e una grande quantità di acqua; possono essere trasformati in una soluzione di 1 grammo-mole di  $AzH^4Cl$  nella stessa quantità di acqua, e questo in due modi: 1° si può effettuare la combinazione dei gas  $AzH^3$  e  $HCl$  e sciogliere il sale ammonio solido formatosi in acqua; 2° si può sciogliere  $AzH^3$  e HCl separatamente in acqua e poi effettuare la combinazione nella soluzione. Sono indicati gli effetti termici sotto:

| 1° processo               | 2° processo                |
|---------------------------|----------------------------|
| $(AzH^3, HCl) = 42,1$     | $(AzH^3, aq) = 8,4$        |
| $(AzH^4, aq) = -3,9$      | $(HCl, aq) = 17,3$         |
|                           | $(AzH^3aq, HCl aq) = 12,3$ |
| $(AzH^3, HCl, aq) = 38,2$ | $(AzH^3, HCl, aq) = 38,0$  |

Quindi in realtà otteniamo quasi gli stessi valori.

Conoscendo il calore di formazione dei diversi composti, si può calcolare la quantità di calore che viene ceduta o assorbita; in una specifica reazione. Prendiamo ad esempio la reazione che dà Mg per azione di Na su  $MgCl^2$ , che avviene secondo la formula



L'emissione di calore nella formazione di  $MgCl^2$  è uguale a 151,0; per NaCl è uguale a 195,4; ne risulta che, nella formazione di  $2NaCl + Mg$  a partire da 2Na, 2Cl e Mg, si libera più calore che nella formazione di  $MgCl^2 + 2Na$ , e la differenza è  $195,4 \times 2 - 151,0 = 239,8$ ; tale quantità di calore deve liberarsi nella reazione in esame.

L'effetto termico, che accompagna una data reazione chimica e che si osserva direttamente negli esperimenti, non può in generale essere utilizzato per misurare l'energia chimica potenziale persa nella reazione. La reazione stessa è quasi sempre accompagnata da tutta una serie di fenomeni fisici, che avvengono anche con il rilascio o l'assorbimento di calore. Alcuni di questi fenomeni possono essere presi in considerazione, il che rende possibile l'introduzione di una corrispondente correzione nella determinazione dell'effetto termico che da solo corrisponde al fenomeno chimico. Ma ci sono anche casi in cui l'introduzione di una correzione è impossibile, e in cui la grandezza trovata sperimentalmente è il risultato di più fenomeni che non possono essere separati con i mezzi attuali. Daremo uno sguardo più da vicino a questi fenomeni, che accompagnano le reazioni chimiche e influenzano l'effetto termico osservato.

I. Quando i corpi sono prima della reazione allo stato solido e dopo la reazione si ottengono liquidi o gas, più in generale quando lo stato di aggregazione dei corpi non è lo stesso prima e dopo la reazione, il passaggio di corpi da uno stato all'altro è accompagnato da effetti termici, il cui valore numerico non può molto spesso essere separato da quello dell'effetto termico totale. Abbiamo visto che si ha



Vengono rilasciate, nella combinazione del primo atomo O con C, 29 grandi calorie, e al contrario 68 dall'introduzione del secondo. È molto probabile che il primo numero sia minore del secondo, perché C passa dallo stato solido allo stato gassoso.

II. L'effetto termico  $q$  dipende dallo stato in cui si trovano i corpi prima della reazione. Ciò vale tra le altre alle modifiche allotropiche, quando esistono. Così, ad esempio, otteniamo nella combustione del carbonio:

|                 |      |                    |
|-----------------|------|--------------------|
| Carbonio amorfo | 97   | Favre e Silbermann |
| Grafite         | 94,8 | Berthelot          |
| Diamante        | 94,3 | Berthelot          |

Abbiamo già adottato l'ultimo numero per il calcolo dei calori di formazione di diverse sostanze. Si ottiene, come calore di combustione dello zolfo:

|                       |      |
|-----------------------|------|
| Zolfo fuso di recente | 69,3 |
| Zolfo prismatico      | 71,7 |

III. La quantità  $q$  dipende dallo stato di aggregazione dei prodotti di reazione. Così, ad esempio, nella combinazione di 2 g di idrogeno con 16 g di ossigeno, vengono rilasciate 67,52 grandi calorie, quando si ottiene il prodotto di reazione  $H^2O$  allo stato liquido. Se il risultato della combinazione è vapore acqueo alla temperatura dell'acqua precedente,  $q$  deve ovviamente essere minore.

IV. Le reazioni sono spesso accompagnate da una disaggregazione delle molecole che reagiscono tra loro. L'effetto termico di questa disaggregazione rimane sconosciuto. La combinazione di idrogeno con ossigeno, ad esempio, è accompagnata da una disaggregazione della molecola di  $O^2$ , e l'effetto termico  $q = 67,52$  è il risultato di due reazioni:  $O^2 = o + O + x$  e  $H^2 + O = H^2O + y$ . La grandezza  $q$  è uguale a  $67,52 = y + x$ , dove  $x$  è verosimilmente una quantità negativa. Allo stesso modo, nella combinazione di 1 g di idrogeno con 35,4 g di cloro, si verifica una scomposizione delle molecole  $H^2$  e  $Cl^2$  con un rilascio di 22 grandi calorie. Di solito si scrive  $(H, Cl) = 22$ , ma sarebbe più esatto scrivere:

$$(H^2, Cl^2) - (H, H) - (Cl, Cl) = 22 \times 2 = 44$$

V. Il lavoro esterno, positivo o negativo che sia, ha un'influenza su  $q$ , se accompagna la reazione. Se la reazione avviene a pressione esterna costante (ad esempio a pressione atmosferica), e se i gas si formano da corpi allo stato solido o liquido ( $Zn + SO^4H^2$ ), il calore assorbito dall'espansione di questi gas deve essere aggiunto al calore  $q$  osservato; ma se si forma da solidi o liquidi a partire da corpi allo stato gassoso, il valore di  $q$  deve essere diminuito. Si ha così, nella reazione  $H^2 + O = H^2O$  il valore  $q = 68,4$ , quando si ottiene acqua liquida; il lavoro esterno è equivalente a 0,88 grandi cal., e di conseguenza il valore corretto di  $q$  è  $68,4 - 0,88 = 67,52$  grandi cal. È chiaro, da quanto precede, che l'effetto termico  $q$  della reazione dipende dalla pressione esterna ed è diverso a seconda che questa reazione sia effettuata a volume costante ( $q_v$ ) o a pressione costante ( $q_p$ ). Inoltre, è facile passare da una quantità all'altra; la differenza tra loro non è grande. Si ottiene, ad esempio, nella combustione del metano ( $CH^4$ )

$$q_v = 212,4 \quad q_p = 213,5$$

VI. È necessario apportare una correzione alla grandezza osservata  $q$ , quando la temperatura  $t$  dei corpi entranti nella reazione e la temperatura  $t_1$  dei prodotti di reazione non sono uguali.

VII. L'effetto termico  $q$  di una reazione chimica è funzione della temperatura  $t$  alla quale avviene la reazione, cioè della temperatura posseduta dai corpi che entrano nella reazione e che alla fine ne prendono i prodotti. È facile trovare questa funzione. Sia  $\sum \mu_i c_i$  la somma della capacità termiche molecolari delle sostanze A che entrano nella reazione e  $\sum \mu'_i c'_i$  la somma delle capacità termiche per i prodotti B della reazione; siano inoltre  $q_1$  e  $q_2$  gli effetti termici della reazione alle temperature  $t_1$  e  $t_2$ . Il gruppo dei corpi A, che possiedono la temperatura  $t_1^\circ$  può essere trasformato in due modi diversi nel gruppo dei corpi B alla temperatura  $t_2^\circ$ . Si può effettuare la reazione a  $t_1^\circ$  e poi scaldare fino a  $t_2^\circ$  i suoi prodotti; il sistema cede così la quantità di calore

$$q_1 - (t_2 - t_1) \sum \mu'_i c'_i$$

ma può pure dapprima scaldare il gruppo A fino a  $t_2^\circ$  ed effettuare poi la reazione, nel qual caso il valore liberato sarà:

$$q_2 - (t_2 - t_1) \sum \mu_i c_i$$

Essendo gli stati iniziale e finale gli stessi, queste due quantità di calore devono essere uguali; ne risulta che

$$q_1 - q_2 = (t_2 - t_1) \left\{ \sum \mu_i c_i - \sum \mu'_i c'_i \right\} \quad (5.23)$$

La variazione dell'effetto termico della reazione in funzione della temperatura è proporzionale alla differenza delle capacità termiche dei corpi prima e dopo la reazione. Abbiamo visto che se la combinazione di corpi solidi dà anche un corpo solido, la somma delle capacità termiche molecolari rimane invariabile. Ne consegue che l'effetto termico di una reazione, che avviene tra due corpi solidi e in cui si formano anche corpi solidi, è *indipendente dalla temperatura*.

Riguardo all'origine stessa del calore rilasciato nelle reazioni chimiche, o, per così dire, al meccanismo di rilascio del calore, sono state avanzate le ipotesi più diverse.

Müller-Erbach (1870-1881) ha stabilito per primo un parallelismo tra il calore emesso in una reazione chimica e la condensazione della sostanza che accompagna questa reazione. Indipendentemente da lui, Richards (1902) ha sviluppato la stessa idea. Ha studiato soprattutto i composti del cloro e del bromo, ed è giunto al risultato che il lavoro necessario alla condensazione della sostanza, che accompagna la formazione di un corpo solido o liquido dalla combinazione di altri due, è approssimativamente proporzionale al calore sprigionato. Egli considera quindi, in maniera del tutto generale, come *la causa principale del calore emesso da una combinazione chimica, il lavoro svolto nella condensazione della sostanza*. Richards lega questo modo di vedere all'ipotesi del tutto concordante degli atomi deformabili, dove la nozione di atomo differisce sostanzialmente da quella finora accettata. Suppone in ogni atomo un nucleo e un guscio, i gusci che riempiono tutto lo spazio tra i nuclei. Vibrazioni termiche possono verificarsi all'interno di un involucro alternando condensazioni e rarefazioni del nucleo.

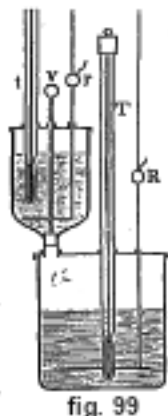
### 3. Metodi impiegati nella ricerca termochimica

I calorimetri utilizzati nella ricerca termochimica possono essere suddivisi in due gruppi: il primo è utilizzato per osservare le reazioni tra liquidi; il secondo serve a studiare le reazioni nella combustione di corpi allo stato solido, liquido o gassoso. È molto importante che la reazione studiata avvenga, in ogni caso, il più rapidamente possibile.

Per l'osservazione delle reazioni che si producono tra liquidi, ci si serve di diverse disposizioni di calorimetri.

Talvolta uno dei liquidi è versato nel calorimetro, mentre si scuote l'altro in una provetta, il cui fondo è aperto non appena i due liquidi hanno raggiunto la stessa temperatura. Talvolta la seconda sostanza, solida o liquida, è introdotta in una sfera di vetro a pareti spesse all'interno del liquido versato nel calorimetro, e, nel momento opportuno, si rompe la sfera. Berthelot versa uno dei liquidi nel calorimetro, l'altro in un grande flacone a collo largo, che raccoglie per mezzo di pinze di legno per versarne il contenuto nel calorimetro.

Figura 5.1: \*



La figura 99 rappresenta il calorimetro di J. Thomsen; due liquidi si trovano uno sopra l'altro in recipienti diversi, dotati di agitatori  $r$  e  $R$  e di termometri  $t$  e  $T$ . Sollevando l'asta  $v$  i liquidi si mescolano. I due recipienti sono protetti da cilindri metallici (non raffigurati) contro l'azione termica dei corpi circostanti.

Il calorimetro di Favre e Silbermann (fig. 80) è specialmente destinato agli studi termochimici. La mescolanza dei liquidi, in seguito alla reazione chimica, avviene nel recipiente laterale A; la quantità di calore rilasciata è determinata dalla formula (10, a).

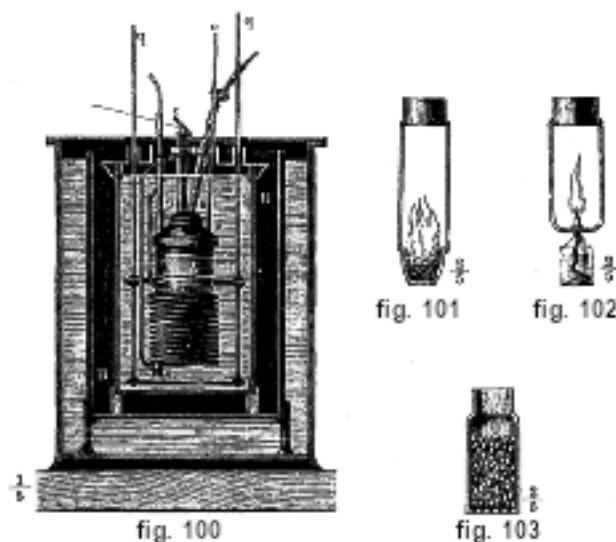


L'osservazione dell'effetto termico della reazione si complica, quando alla fine si ottengono come prodotti dei gas, tra gli altri, che è necessario raffreddare fino alla temperatura del calorimetro. In questo caso Berthelot effettua la reazione in un recipiente cilindrico di platino o di vetro, immerso nell'acqua del calorimetro. Dalla parte superiore della superficie laterale parte una serpentina, che si avvolge più volte attorno al cilindro e termina in una piccola camera, dove vengono trattenute le gocce di liquido trascinate dal gas; il gas fuoriesce da questa camera verso l'esterno attraverso un apposito tubo.

Consideriamo ora i metodi di misura dei calori di combustione. Lavoisier e Laplace hanno effettuato per la prima volta misure di questo tipo utilizzando il calorimetro a ghiaccio; in seguito Crawford, Dalton e Rumford utilizzavano il calorimetro ad acqua, facendo passare i prodotti gassosi della combustione, avvenuta al di sotto del calorimetro, in una serpentina in esso immersa. Desprez ha notevolmente migliorato questo dispositivo.

Le prime misure precise sono dovute a Dulong; sono state pubblicate dopo la sua morte da Cabart, suo collaboratore.

Altre misure sono state effettuate quasi contemporaneamente da Andrews e da Favre e Silbermann. Andrews mescolava il gas con l'ossigeno necessario alla sua combustione e produceva un'esplosione istantanea della miscela di gas, per mezzo di un sottile filo di platino riscaldato da una corrente elettrica. Il recipiente contenente la miscela di gas era nell'acqua del calorimetro.



Favre e Silbermann hanno svolto ricerche molto approfondite sui calori di combustione. Le figure da 100 a 103 mostrano l'apparato utilizzato. La combustione avviene nel recipiente di rame A fissato al coperchio del calorimetro; nel coperchio sono presenti aperture per il termometro e l'agitatore ad anello *qq*, e inoltre una grande apertura al centro. Il calorimetro è posto su piedi di sughero nel recipiente B, che si trova in un contenitore più grande. L'intervallo tra B e il calorimetro è riempito di piumino e quello tra B e il recipiente esterno è riempito d'acqua. L'ossigeno viene introdotto attraverso il tubo *o* nel recipiente A, e i gas, di cui si vuole determinare il calore di combustione, mediante il tubo inclinato *b*. Quando è necessario dirigere una corrente di ossigeno su corpi solidi a combustione lenta, l'ossigeno viene introdotto attraverso il tubo *b*. I prodotti gassosi della combustione passano attraverso la serpentina e fuoriescono all'esterno attraverso un'apertura; i prodotti liquidi si raccolgono nel cilindretto *s*. L'ampio tubo *a* ricoperto da un vetrino e lo specchio *c* consentono di osservare la combustione in A durante l'esperimento. I liquidi vengono bruciati in piccole lampade, lo zolfo e il carbone in piccoli cilindri di platino muniti di un fondo a traliccio (cfr. fig. 101, 102 e 103).

Altri miglioramenti sono stati apportati a questo strumento da J. Thomsen, Stohmann, Berthelot e in particolare da W. F. Louguinine, il cui calorimetro è stato descritto in dettaglio nel suo lavoro citato più avanti. La combustione avviene, con lo strumento Louguinine, in una camera di vetro con fondo in metallo.

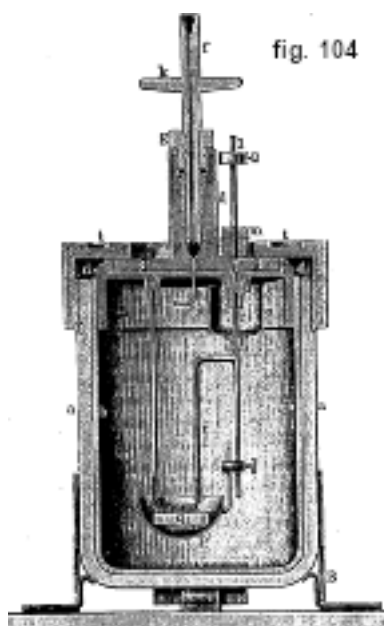
Il calorimetro di ghiaccio di Bunsen è stato utilizzato per determinare il calore di combustione dell'idrogeno. Fu usato da Schuller e Wartha e poco dopo da Than. Citiamo, per confronto, i valori numerici ottenuti da diversi osservatori per il calore di combustione di 1 grammo di idrogeno (in grandi calorie):

|                    |        |                   |        |
|--------------------|--------|-------------------|--------|
| Favre e Silbermann | 94,095 | Schuller e Wartha | 34,199 |
| Andrews            | 33,534 | Than              | 34,230 |
| J. Thomsen         | 34,217 | Berthelot         | 34,600 |

Una grammo-mole fornisce il doppio della quantità di calore.

In tutti i metodi sopra considerati, la combustione è mantenuta da una corrente di ossigeno. Un altro metodo è stato proposto da Lewis Thomsen, applicato per la prima volta da Frankland, e da allora particolarmente studiato da Stohmann. Consiste nella combustione della sostanza studiata a spese dell'ossigeno del clorato di potassio. Stohmann introduce la miscela di questo sale con il corpo da studiare e una sostanza indifferente ( $MnO^2$  e pietra pomice), che serve a ritardare la reazione, in un cilindro di platino, posto all'interno di un cilindro di ottone circondato dall'acqua calorimetrica. La miscela viene accesa da uno stoppino speciale, e quando è terminata la combustione, Stohmann fa passare l'acqua all'interno del recipiente di ottone, in modo che il cilindro di platino che è riscaldato così come il suo contenuto raffreddandosi e il KCl formatosi si scioglie. W. F. Louguinine non ritiene che il metodo di Stohmann dia risultati precisi, ma lo ritiene suscettibile di miglioramento.

Passiamo ora a un metodo per la determinazione del calore di combustione, proposto per la prima volta da Berthelot (1881) e noto come metodo della bomba calorimetrica. Questo metodo è in sostanza il seguente. Un recipiente in acciaio, con pareti molto resistenti completamente chiuse, è rivestito internamente di platino, sul quale non agiscono i prodotti della combustione e che di per sé non si ossida; la sostanza studiata viene posta all'interno di questo recipiente, in una coppietta di platino sorretto da aste anch'esse di platino. La bomba viene riempita con ossigeno compresso fino a una pressione di 25 atmosfere e introdotta nel calorimetro. La combustione istantanea (esplosione) è provocata da una scintilla elettrica o da un filo di ferro che brucia l'ossigeno, che è portato al rosso da una corrente elettrica; le particelle incandescenti dell'ossido di ferro prodotto cadono sul corpo da studiare e provocano l'esplosione. Berthelot e i suoi allievi, in particolare W. F. Louguinine, fecero un gran numero di osservazioni con questo strumento. Quest'ultimo ha fornito una descrizione molto completa della bomba, nonché il metodo di osservazione, nel suo lavoro citato di seguito; da lui prendiamo in prestito il disegno e la descrizione dell'apparato.



La bomba calorimetrica è rappresentato dalla figura 104 nella forma attualmente in uso. La parte esterna *aa* è costituita da un crogiolo in acciaio; *bb* è il rivestimento interno in platino; questa è una copertura in platino e *ddd*, *eee* sono coperture in acciaio, l'ultima delle quali è avvitata come mostrato in figura. Il coperchio è attraversato da un'asta *ll*, la cui parte inferiore è contornata da smalto refrattario, a sua volta difeso dall'azione diretta della fiamma dal cilindro di platino *oo*. Il canale *f* serve a portare l'ossigeno all'interno della bomba. Ruotando la testa della vite *k*; e affondando il dado *g*, possiamo chiudere ermeticamente l'apertura del canale *ff* e contemporaneamente la bomba. Se la sostanza da studiare è un corpo solido, gli viene data la forma di una placchetta *g*, che viene posta nella coppetta di platino *p*; tra le aste di platino *r*, *s* c'è un filo sottile di ferro, che tocca la placchetta *q*. La capacità termica della bomba è determinato sia dal calcolo, secondo il peso delle sue parti costituenti, sia dalla combustione in questa bomba di una sostanza di cui si conosce il calore di combustione, o infine bruciando in essa successivamente due diverse quantità di una stessa sostanza e modificando la quantità di acqua nel calorimetro. In quest'ultimo caso si ottengono due equazioni che permettono di determinare il calore di combustione e la capacità termica del calorimetro.

Si preleva una quantità di sostanza tale che circa il 20% dell'ossigeno contenuto nella bomba venga impiegato nella sua combustione. Se la sostanza da studiare è un liquido, viene versato in un apposito vasetto di platino, sulla cui costruzione non ci fermeremo.

Berthelot ha mostrato come, quando la sostanza da studiare contiene S o Cl, la bomba deve essere utilizzata per ottenere prodotti di combustione assolutamente determinati, ovvero, oltre a  $CO_2$  e  $H_2O$ , acido solforico idrato nel primo caso, acido cloridrico disciolto in acqua nel secondo.

Quando si tratta di determinare il calore di combustione di un gas, è necessario prelevare una quantità di ossigeno prossima a quella necessaria per la sua completa combustione.

Altri studi sono stati fatti da Stohmann e recentemente da Soudoff (1904) sul modo migliore di usare la bomba.

L'ingegnere francese Mahler ha costruito una bomba calorimetrica, in cui il rivestimento interno in platino è sostituito da uno strato di smalto bianco, che non viene alterato alle alte temperature né attaccato dai prodotti dell'esplosione. Questa bomba è molto più economica di quella di Berthelot, che ha un prezzo molto alto.

Abbiamo già menzionato, nella descrizione dei diversi calorimetri (cap. IV), il lavoro di Jäger e Steinwehr (1903), che hanno mostrato che il valore termico di un calorimetro può essere misurato in modo molto preciso mediante un processo elettrico. Possiamo ora aggiungere che hanno svolto le loro ricerche con il calorimetro contenente la bomba di Berthelot. In due memorie successive

(1905 e 1906), questi scienziati pubblicarono nuovi studi sulla misura calorimetrica dei calori di combustione e un ampio lavoro sulla calibrazione in unità elettriche, per mezzo del termometro al platino, di un calorimetro a combustione di Berthelot.

Tralasciamo, in quanto non rientrante nell'ambito di questo lavoro, la descrizione dei calorimetri che servono a misurare il calore che si sviluppa nei corpi degli animali. Indicheremo solo che Altvater e Rosa (1899) hanno costruito un calorimetro della respirazione, in cui un uomo può stare quattro giorni.

#### 4. Alcuni risultati delle ricerche termochimiche

Noi abbiamo fornito nei due paragrafi precedenti alcune nozioni sui fondamenti della termochimica e sui metodi da essa impiegati, scegliendo ciò che può interessare la fisica, così come faremo per quanto riguarda i risultati della ricerca termochimica, il cui numero è molto grande.

FORMAZIONE DI SALI. - Il calore  $q$ , che si libera nella mescolanza di un acido e di una base, è composto di due parti; una dipende solo dall'acido, cioè rimane la stessa per un dato acido, qualunque sia la base; l'altra dipende solo dalla base e rimane la stessa qualunque sia l'acido.

Si noteranno, per la loro importanza, i seguenti due numeri: per la soluzione di 1 grammo di Zn in acido solforico, 1635 pic. cal., per quella di 1 grammo di Cu, 881 pic. cal.

*Il calore è lo stesso, per tutti i sali formati dall'unione di un acido forte monobasico con una base forte.* Si ottiene, per esempio, in una mescolanza di acidi HCl, HBr, BIm  $AzO^3H$ ,  $ClO^3H$ ,  $mBrO^3H$  con Na(OH), Ka(OH),  $Ba(OH)^2$ ,  $Ca(OH)^2$ , ecc., quantità di calore che rimangono comprese entro gli stretti limiti 13,7 e 14,1 gr. cal. Partendo dall'idea di dissociazione degli elettroliti che si trovano in una soluzione, si può spiegare questo fenomeno con la dissociazione dell'acido, della base e del sale, a causa del quale, nella miscela dei primi due, si produce sempre la stessa reazione  $HO + H = H^2O$ . Se, ad esempio, mescoliamo soluzioni di K(OH) e HCl, si hanno in soluzione, prima della mescolanza, le sostanze K, OH, H, Cl, e, dopo la mescolanza, le sostanze K, Cl,  $H^2O$ . Gli acidi monobasici più deboli a volte danno  $q$  un po' più grande o un po' più piccolo. Così si ha, per l'acido acetico,  $q = 13,3$ , per l'acido formico,  $q = 13,4$ , per l'acido cianidrico (CAzH),  $q = 2,8$ .

La costanza della quantità  $q$  è correlata, per molti sali, a quella che viene chiamata la legge di neutralità termica delle soluzioni saline trovata da Hess, secondo la quale la miscela di sali neutri non è accompagnata da fenomeni termici, purché non si produca alcun precipitato nella doppia scomposizione.

Numerosissime ricerche sul calore di neutralizzazione degli acidi forti e delle basi forti sono state fatte da Berthelot e J. Thomsen. Lo studio più recente si deve a Wormann (1905), che utilizzò un calorimetro a ghiaccio e fu il primo a mostrare che il calore di neutralizzazione  $s$  tra  $0^\circ$  e  $32^\circ$  dipende molto dalla temperatura e può essere rappresentato da un'espressione della forma  $s = s_0 - at$ . È solo nelle soluzioni molto concentrate che  $s$  dipende dalla concentrazione.

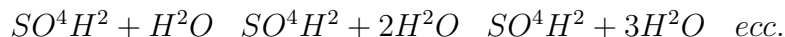
Vale la pena ricordare che alcuni analoghi composti di elementi, che appartengono a una stessa colonna del sistema periodico, hanno calori di formazione  $q$  regolarmente crescenti o decrescenti quando il peso atomico dell'elemento aumenta. Così, nella serie LiCl, NaCl, KCl,  $MgCl^2$ ,  $CaCl^2$ ,  $SrCl^2$ ,  $BaCl^2$ , il calore  $q$  aumenta costantemente da 93,8 a 194,7. Nella serie MgO, CaO, SrO, BaO,  $q$  diminuisce da 143,9 a 124,2.

L'idratazione dei sali è accompagnata da un rilascio di calore che può essere determinato sciogliendo, in una grande quantità di acqua, prima il sale anidro, poi l'idrato. Si libera, ad esempio, nella soluzione di 1 grammo-mole di  $CaCl^2$  (111 grammi), 16,0 gr. cal.; nella soluzione del  $CaCl^2 + 6H^2O$ , 4,3 gr. cal. sono assorbite. Ne consegue che l'idratazione del cloruro di calcio è accompagnata da una emissione di  $16,0 - (-4,3) = 20,3$  gr. cal.

Il calore rilasciato nella formazione di leghe di metalli diversi è stato studiato da Louguinine e Schtschoukarew (Cu + Al), e da Backer (Zn + Cu). Backer ha trovato un massimo di emissione

di calore (52,5 cal., per 1 grammo di lega), quando si prende il 32% di Cu e il 68% di Zn, che corrisponde a un composto della forma  $CuZn^2$ . Un altro massimo corrisponde al composto  $CuZn$ .

La mescolanza di  $SO^4H^2$  con l'acqua è stata molto studiata, da Pfaundler tra gli altri. Per determinare  $q$  rispetto alle miscele



Egli ha mescolato  $SO^4H^2$  con  $nH^2O$ , essendo  $n$  un numero molto grande ( $n = 119$ ), e poi  $SO^4H^2 \cdot H^2O$  con  $(n - 1) H^2O$ ,  $SO^4H^2 \cdot 2H^2O$  con  $(n - 2) H^2O$ , ecc. Sottraendo un risultato di osservazione dal precedente, ha ottenuto la grandezza desiderata. È arrivato ai valori numerici della tabella seguente, dove  $q$  denota il calore che si libera nella combinazione di 1 grammo-mole (98 grammi) di  $SO^4H^2$  con  $k$  grammo-moli (18 $k$  grammi) di  $H^2O$ :

| $k$           | $q$            | $k$ | $q$             |
|---------------|----------------|-----|-----------------|
| $\frac{1}{2}$ | 3,666 gr. cal. | 4   | 12,858 gr. cal. |
| 1             | 6,776          | 5   | 13,562          |
| 2             | 9,998          | 6   | 14,395          |
| 3             | 11,785         | 119 | 17,690          |

Nella figura 105, le ascisse rappresentano i numeri  $k$ , e le ordinate della curva a tratto continuo i valori di  $q$  in pic. cal. (indicate a sinistra). Le curve a puntini e tratteggiate indicano l'aumento di temperatura prodotto dalla miscela e il punto di ebollizione della soluzione in gradi (elencato a destra). Le ultime due curve si avvicinano molto a  $k = 4$ ; di conseguenza, c'è l'aggiunta di 4 molecole di  $H^2O$  a una molecola di  $SO^4H^2$  che dà la reazione più vigorosa. J. Thomsen ha proposto una formula empirica per  $q$ .

Gli studi termochimici delle reazioni in soluzioni alcoliche sono stati effettuati da Tanatar e Pissajewski. L'ossidazione dei metalli e la formazione di sali di alogenuri sono stati studiati da Favre, Silbermann, Andrews e altri.

Il numero di reazioni endotermiche è abbastanza grande. Ricordiamo anche le seguenti. La formazione di  $H^2O^2$  da  $H^2O$  è accompagnata da un assorbimento di 23,2 gr. cal.; nella formazione di  $(CAz)^2$  sono assorbite 64,4 gr. cal. La miscela di  $Na(OH)$  con  $SO^4H^2$  mostra un fenomeno interessante. Se si aggiunge abbastanza acido alla soluzione di  $Na(OH)$  in modo da formare il sale neutro  $SO^4Na^2$ , si liberano  $q = 31,4$  per gr-mol. di acido. Se si continua ad aggiungere acido, si ha un assorbimento di calore che arriva a 3 gr. cal; ciò è spiegato dal fatto che, nella soluzione, una parte di  $SO^4Na^2$  viene trasformata nel sale acido  $SO^4NaH$ . Questo è uno dei rari casi in cui una reazione endotermica si verifica da sola.

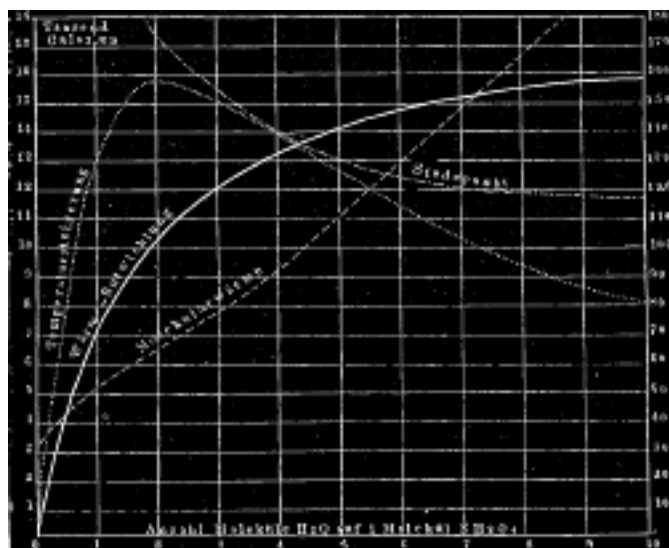


fig. 105

La stabilità dei corpi che si formano in maniera esotermica diminuisce all'aumentare della temperatura, mentre aumenta quella dei corpi endotermici. Ci si può quindi aspettare la formazione di composti endotermici ad alte temperature. Vari scienziati hanno creduto di aver effettivamente dimostrato la formazione di ozono dall'ossigeno ad alte temperature, ma una recente ricerca di Clément (1904) ha dimostrato che l'ozono si scompone già molto rapidamente, a 1000° e che a temperature più elevate e in presenza di piccole tracce di azoto, si forma biossido di azoto, i cui effetti erano stati erroneamente attribuiti all'ozono.

COMBUSTIONE. - La temperatura di combustione non può essere calcolata dalla quantità  $q$  di calore emesso e dalla capacità termica dei prodotti della combustione. Così, nella combustione dell'idrogeno,  $q$  è così grande che il vapore acqueo formato si scalderebbe fino a 6700°; ma il vapore acqueo si dissocia a una temperatura molto più bassa, ed è chiaro quindi che la temperatura di combustione deve essere molto più bassa. Risulta dalle esperienze di Bunsen che la temperatura di combustione dell'idrogeno in  $O^2$  puro è di circa 1790°. Berkenbusch (1899) ha trovato che la temperatura massima della fiamma del becco di Bunsen è di 1820°. Abbiamo presentato nel capitolo II nuovi metodi ottici per la misura della temperatura delle fiamme.

La determinazione del calore di combustione dei composti organici ha portato ad alcuni risultati di interesse generale. J. Thomsen ha riscontrato, ad esempio, che in certi casi il calore di combustione degli idrocarburi può essere considerato una funzione lineare del numero di atomi di carbonio, del numero di atomi di idrogeno, del numero di legami semplici e di quello dei legami doppi.

Abbiamo visto che le varietà allotropiche di C e S hanno diversi calori di combustione. Così è anche per P; il passaggio dal fosforo giallo al fosforo rosso è accompagnato da un assorbimento di 27,3 gr. cal. e per conseguenza il calore di combustione è maggiore per la primo che per la secondo.

I metameri, cioè i composti le cui molecole hanno la stessa composizione, ma una struttura diversa, danno diversi calori di combustione  $q$ ; ecco due esempi:

|                    |             | $q$  |
|--------------------|-------------|------|
| Acido acetico      | $C^2H^4O^2$ | 3505 |
| Formiato di metile |             | 4157 |
| Acido propionico   | $C^2H^6O^2$ | 4670 |
| Acetato di metile  |             | 5344 |
| Formiato di etile  |             | 5279 |

I polimeri, le cui molecole racchiudono le stesse quantità relative di parti costituenti, danno calori di combustione regolarmente crescenti, come mostrato dai numeri seguenti per la serie  $C^n H^{2n}$ .

|             |                 | $q$   | Differenze     |
|-------------|-----------------|-------|----------------|
| Etilene     | $C^2 H^4$       | 333,4 | —              |
| Propilene   | $C^3 H^6$       | 492,7 | 159,4          |
| Isobutilene | $C^4 H^8$       | 650,6 | 157,9          |
| Amilene     | $C^5 H^{10}$    | 804,2 | 153,6          |
| Paramilene  | $C^{10} H^{20}$ | 1582  | $156 \times 5$ |
| Cetene      | $C^{16} H^{32}$ | 2481  | $150 \times 6$ |
| Metamilene  | $C^{20} H^{40}$ | 3059  | $145 \times 4$ |

Il calore di formazione di  $C^n H^{2n}$  è  $-17,3 + 7,9n$ , ciò che, per l'etilene ( $n = 2$ ), dà un numero negativo.

Calori di combustione ugualmente crescenti in modo regolare sono stati osservati in molte altre serie omologhe. Daremo i due esempi seguenti:

e mostrato dai numeri seguenti per la serie  $C^n H^{2n}$ .

*Idrocarburi della serie  $C^n H^{2n+2}$*

|                  |              | $q$   | Differenze |
|------------------|--------------|-------|------------|
| Metano           | $CH^4$       | 211,9 | —          |
| Etano            | $C^2 H^6$    | 370,4 | 158,2      |
| Propano          | $C^3 H^8$    | 529,2 | 158,8      |
| Trimetilmetano   | $C^4 H^{10}$ | 687,2 | 158,0      |
| Tetrametilmetano | $C^5 H^{12}$ | 847,1 | 159,9      |
| Exano            | $C^6 H^{14}$ | 999,2 | 152,1      |

Il calore di formazione è  $14,4 + 7,9n$ .

*Alcool momoatomici (numeri di Stohmann)*

|                    |                   | $q$    | Differenze       |
|--------------------|-------------------|--------|------------------|
| Alcool metilico    | $CH^4 O$          | 168,5  | —                |
| Alcool etilico     | $C^2 H^6 O$       | 324,6  | 156,2            |
| Alcool propilico   | $C^3 H^8 O$       | 481,1  | 156,5            |
| Alcool isobutilico | $C^4 H^{10} O$    | 637,6  | 156,5            |
| Alcool amilico     | $C^5 H^{12} O$    | 793,4  | 155,8            |
| Alcool octilico    | $C^8 H^{18} O$    | 1262,0 | $156,6 \times 3$ |
| Alcool cetilico    | $C^{16} H^{34} O$ | 2510,9 | $156,1 \times 8$ |

Nelle tre serie, le differenze sono quasi le stesse; l'aggiunta di  $CH^2$  produce un aumento del calore di combustione di circa 158 grandi calorie. Poiché il calore di combustione degli elementi di cui è composto  $CH^2$  è uguale a 165,9, ne segue che il calore di formazione aumenta di 7,9 grandi calorie per ogni  $CH^2$  aggiunto.

Lemoult (1904) ha cercato di stabilire una formula che consenta di calcolare  $q$  per qualsiasi composto della forma  $C^xH^yO^z$ , quando la struttura del composto è nota.

LEGGE DI BERTHELOT. Berthelot enunciò nel 1867 una legge, che per lungo tempo costituì la base della termochimica e in generale della meccanica chimica e che è conosciuta sotto il nome di *principio del massimo lavoro*. Secondo questa legge, *ogni cambiamento chimico tende alla produzione del corpo o sistema di corpi che libera più calore*. Berthelot ha successivamente aggiunto la condizione che il *cambiamento chimico deve essere compiuto senza l'intervento di alcuna energia estranea*.

Horstmann, Rathke, Helmholtz, Boltzmann e altri ancora hanno criticato il principio di Berthelot da un punto di vista teorico e da un punto di vista sperimentale. Uno studio di questa interessante questione si troverà nel lavoro di Nernst, *Theoretische Chemie*, 1893, pagine 536-542. De Forcrand (1904) ha mostrato, in due note interessanti, che la legge di Berthelot è una semplificazione di un principio rigoroso da lui chiamato *principio del massimo calore trasformabile*. Ma quest'ultimo non può essere di alcuna utilità pratica, perché è quasi impossibile valutare i termini che devono essere aggiunti all'espressione della legge di Berthelot per renderla esatta e perché questi termini entrano in gioco solo per la loro differenza, che sembra quasi trascurabile tutti i casi. Il principio semplificato del massimo lavoro deve quindi essere sempre considerato come l'unico filo conduttore che abbiamo attualmente per prevedere le reazioni chimiche.

Si troveranno tabelle dei risultati della ricerca termochimica nelle *Tabellen* di Landolt e Börsenstein, nelle memorie di Berthelot, J. Thomsen, Sstohmann, nelle opere di Berthelot, W. F. Louguinine, Naumann, Ostwald e altri.



# 6 Raffreddamento dei corpi

## 1. Introduzione

Abbiamo passato in rassegna, nel capitolo precedente, le diverse sorgenti di calore, cioè i casi in cui si ha la trasformazione in energia termica di altre forme di energia, e abbiamo considerato in particolare uno di questi casi, quello della trasformazione in energia termica dell'energia chimica. Dovremmo anche considerare le circostanze in cui al contrario il calore si trasforma in altre forme di energia. Non lo faremo, tuttavia, in primo luogo perché queste trasformazioni appartengono a parti della fisica diverse da quella di cui ci occupiamo ora e saranno esaminate negli ambiti corrispondenti della nostra opera, e in secondo luogo perché la questione generale del dispendio di energia termica nella produzione di lavoro, che a sua volta può dar luogo ad altre forme di energia (energia di movimento, per esempio), sarà approfondito, per alcune particolarità molto importanti, nel capitolo VIII.

Dedicheremo questo capitolo al fenomeno del raffreddamento dei corpi, che è in parte una trasformazione del calore in un'altra forma di energia, l'energia radiante, ma allo stesso tempo è quasi inevitabilmente legato ai fenomeni di convezione e conduzione, come sarà mostrato di seguito.

Sia un corpo dapprima riscaldato ad una certa temperatura  $T_0$  e poi lasciato a se stesso in date condizioni. Supponiamo che a queste nuove condizioni corrisponda una temperatura inferiore  $\Theta$ , che il corpo assume dopo un certo intervallo di tempo, molto lungo in realtà, o anche teoricamente infinito. Questa temperatura  $\Theta$ , verso la quale tende il corpo, può anche essere chiamata temperatura ambiente. A volte è conveniente assumere  $\Theta = 0$ ; basta quindi considerare l'eccesso della temperatura del corpo rispetto alla temperatura ambiente, cioè una quantità che nel tempo tende a zero. Il corpo che si raffredda può essere circondato da un liquido o da un gas; considereremo esclusivamente il secondo caso.

Un corpo che si raffredda ed è circondato da un gas perde calore per quattro ragioni:

1. Il corpo perde calore in conseguenza della trasformazione di quest'ultimo in energia radiante; più precisamente, il corpo perde più calore per il suo irraggiamento di quanto ne riceve dall'energia radiante emessa da tutti i corpi circostanti e assorbita dalla sua superficie.

2. C'è una perdita di calore sotto l'azione della gravità, che agisce sul gas che circonda il corpo e produce correnti ascendenti di gas riscaldato a contatto con la superficie del corpo. Questo gas viene continuamente sostituito da gas freddo che fluisce lateralmente e dal basso. Si forma così una corrente di gas che trasporta il calore dalla superficie del corpo agli altri corpi circostanti. Questa modalità di trasporto del calore da parte di un mezzo in movimento è chiamata *convezione*.

3° Il gas che circonda un corpo possiede una conducibilità termica, e di conseguenza parte del calore viene dissipato attraverso questo gas senza trasformarsi in un'altra forma di energia. Vedremo, nel capitolo successivo, che la conducibilità termica di un dato gas è indipendente dalla sua densità, cioè che rimane la stessa fino ad un grado di rarefazione del gas molto elevato. Sebbene la conducibilità termica dei gas sia relativamente bassa, tuttavia, svolge un ruolo importante nel fenomeno del raffreddamento.

4° È impossibile disporre liberamente un corpo in un mezzo gassoso e di conseguenza si produce sempre una certa perdita di calore per conducibilità dei corpi che mantengono, nella sua posizione, il corpo che si raffredda.

Tralascieremo completamente l'ultima delle precedenti cause di perdita di calore. Gli esperimenti di raffreddamento devono essere eseguiti in modo tale che questa perdita sia la più piccola possibile.

La convezione può essere diminuita ponendo il corpo che si sta raffreddando in uno spazio chiuso, il cui gas è il più possibile rarefatto. Ma, a parte l'irraggiamento, la conducibilità termica del gas circostante gioca sempre un ruolo nel fenomeno del raffreddamento. Inoltre, nel raffreddamento di un corpo in un gas rarefatto, esiste ancora la convezione. Da quanto detto, è chiaro che il raffreddamento di un corpo è generalmente un fenomeno estremamente complesso; non c'è quindi da stupirsi che le leggi di questo fenomeno siano ancora lontane dall'essere stabilite: esso dipende da troppi fattori diversi, la cui particolare influenza è molto difficile da determinare. I fenomeni di convezione sono particolarmente complicati: dipendono dalla natura e dallo stato del gas circostante, dalla forma del corpo, dalla forma dell'involucro contenente il gas (quando ce n'è uno) e dalla posizione del corpo in tale involucro. I fenomeni sono ancora più complessi quando il gas circostante è esso stesso in movimento, come ad esempio nel caso del raffreddamento del corpo all'aria aperta. Un'altra complicazione, nel fenomeno del raffreddamento, deriva dalla conducibilità termica interna del corpo che si sta raffreddando. Il calore che fluisce dall'interno del corpo è ceduto all'esterno dalla sua superficie; le parti interne del corpo devono quindi possedere una temperatura maggiore rispetto agli strati esterni, tanto che, a dire il vero, non si può parlare della temperatura di un corpo che si raffredda. Torneremo su questa questione nel prossimo Capitolo; partiremo qui dall'ipotesi che il corpo sia così piccolo o conduca così bene il calore da poter in qualsiasi momento trascurare la differenza tra le temperature dei diversi punti del corpo e assumere per tutto il corpo la stessa temperatura, d'altronde, costantemente variabile.

Considereremo solo, in questo capitolo, il fenomeno del raffreddamento semplice, che non è né interrotto né accompagnato da fenomeni secondari, ad esempio di carattere chimico. Soprattutto quando si raffredda il ferro contenente carbonio, si nota a determinate temperature un'interruzione del raffreddamento e persino un aumento momentaneo della temperatura. Questo fenomeno di *ricalescenza* ha cause chimiche e va oltre il quadro del nostro libro.

Deriva da queste osservazioni che è *necessario distinguere le leggi dell'irraggiamento dalle leggi del raffreddamento*; questo dipende non solo dall'irraggiamento, ma anche dalla conducibilità dei gas, e solitamente anche dalla convezione. Certe osservazioni evidenziano soprattutto le leggi dell'irraggiamento; esse sono realizzati con pile termoelettriche o i bolometri installati vicino a fianco del corpo; la temperatura di quest'ultimo, che è nota, può essere variata a piacimento o mantenuta costante per un tempo sufficiente all'osservazione. Solo l'osservazione diretta della temperatura di un corpo che si raffredda può portare alle leggi del raffreddamento. Alcuni fisici hanno cercato di trovare leggi teoriche o empiriche del raffreddamento, in cui la perdita di calore dovuta all'irraggiamento e quella dovuta al gas circostante sono espresse separatamente.

## 2. Legge di Newton

La quantità  $Q$  di calore persa dalla superficie  $S$  di un corpo nel tempo  $\tau$  si esprime in modo generale con la formula

$$Q = \eta S \tau \quad (6.1)$$

dove il coefficiente  $\eta$  è la quantità di calore persa dall'unità di superficie nell'unità di tempo. La legge di Newton esprime che  $\eta$  è proporzionale alla differenza tra le temperature  $t$  del corpo e  $\theta$  dell'ambiente:

$$\eta = h (T - \theta) \quad (6.2)$$

dove  $h$  è un numero costante. Secondo questa legge

$$Q = h (T - \theta) S \tau \quad (6.3)$$

Chiameremo la quantità  $h$  *coefficiente di conducibilità termica esterna*; tale quantità è misurata dalla quantità di calore perso dall'unità di superficie nell'unità di tempo, quando, in questo lasso di tempo, la differenza di temperature  $T - \theta$  rimane uguale a  $1^\circ$ . Si può anche dire che la quantità  $h$  è il potere radiante della superficie, quando il raffreddamento avviene in uno spazio vuoto d'aria. La legge di Newton deve essere considerata come una *legge empirica del raffreddamento*, essendo  $h$  funzione, nel caso più generale, delle quattro parti in cui può essere suddivisa la perdita di calore dal corpo. L'applicazione pratica di questa legge è limitata al caso in cui la differenza  $T - \theta$  non ecceda  $5^\circ$ , e in nessun caso  $h$  deve essere considerata come una grandezza indipendente dai valori assoluti delle temperature  $T$  e  $\theta$ ; aumenta di circa 1% per un aumento di  $1^\circ$  in ciascuna di queste due temperature.

Stabiliamo ora la legge di decrescenza delle temperature, ammettendo l'esattezza della legge di Newton. La quantità di calore  $\Delta Q$ , persa da un corpo in un intervallo elementare di tempo  $\Delta t$ , è approssimativamente

$$\Delta Q = h (T - \theta) S \delta \tau \quad (6.4)$$

Contiamo il tempo  $\tau$  a partire dall'inizio del raffreddamento, quando la temperatura del corpo era  $T_0$ . La grandezza  $\Delta Q$  è pure data dall'uguaglianza  $\Delta Q = -c \Delta T$ , dove  $c$  indica la capacità termica del corpo che si raffredda e  $-\Delta T$  la diminuzione di temperatura nel tempo  $\Delta \tau$ . L'espressione (4) di  $\Delta Q$  è tanto più vicina al vero quanto l'elemento di tempo  $\Delta \tau$  è piccolo, potendo essere la differenza  $T - \theta$ , che in realtà è costantemente variabile, supposta costante. L'uguaglianza  $h (T - \theta) S \Delta \tau = -c \Delta T$ , dà

$$\frac{\Delta T}{\Delta \tau} = -\frac{hS}{c} (T - \theta)$$

è quindi tanto più vera quanto più  $\Delta \tau$  è piccolo. Al limite, otteniamo l'espressione esatta  $\frac{dT}{d\tau} = -\frac{hS}{c} (T - \theta)$ , che si può scrivere  $\frac{dT}{T - \theta} = -\frac{hS}{c} d\tau$ ; si ha pertanto

$$\int_{\tau_0}^{\tau} \frac{dT}{T - \theta} = -\frac{hS}{c} \int_0^{\tau} d\tau$$

$\tau = 0$  corrispondente al  $T = T_0$ ; integrando, si ha

$$\ln \frac{T - \theta}{T_0 - \theta} = -\frac{hS}{c} \tau$$

da cui

$$\frac{T - \theta}{T_0 - \theta} = e^{-\frac{hS}{c} \tau}$$

e infine

$$T = \theta + (T_0 - \theta) e^{-\frac{hS}{c} \tau} \quad (6.5)$$

Per  $\tau = 0$ , si ha  $T = T_0$ ; per  $\tau = \infty$ , si ottiene  $T = \theta$ , cioè la temperatura del corpo si avvicina asintoticamente alla temperatura  $\theta$  dello spazio circostante. Se si pone  $\theta = 0$ , cioè se si considera che l'eccesso  $T$  e  $T_0$  della temperatura del corpo su quella del mezzo circostante, si ottiene, invece della (5),

$$T = T_0 e^{-\frac{hS}{c} \tau} \quad (6.6)$$

Si noti che la formula (5) esprime anche la legge del *riscaldamento* del corpo, quando quest'ultimo avente una temperatura iniziale  $T_0$  è posto in un mezzo a temperatura maggiore di  $\theta$ ; in questo caso bisogna scrivere la (5) nella forma

$$T = \theta - (\theta - T_0) e^{-\frac{hS}{c} \tau} \quad (6.7)$$

Quando si tratta di valori numerici della quantità  $h$ , di solito si esprime  $Q$  in piccole calorie,  $S$  in centimetri quadrati e il tempo  $\tau$  in minuti;  $h$  è allora misurato dal numero di piccole calorie perse per centimetro quadrato di superficie in un minuto. L'osservazione della temperatura del corpo raffreddante ci permette di calcolare  $h$  usando la formula

$$h = \frac{c}{S\tau} \ln \frac{T_0}{T} \quad (6.8)$$

che si deduce facilmente dalla (6).

### 3. Legge di Dulong e Petit

Prima di esporre i classici esperimenti di Dulong e Petit sul raffreddamento dei corpi, introdurremo la nozione di velocità  $V$  di raffreddamento. La temperatura  $T$  di un corpo che si sta raffreddando è funzione del tempo  $\tau$ , per cui si può porre in generale  $T = f(\tau)$ . La grandezza

$$V = -f'(\tau) = -\frac{dT}{d\tau} \quad (6.9)$$

è chiamata *velocità di raffreddamento*. La quantità di calore  $\Delta Q$  persa nel tempo  $\Delta\tau$  è  $\Delta Q = \eta S \Delta\tau$ , si veda (1), rappresentando  $\eta$  la quantità per la quale la legge di Newton ammette la forma semplice (2). La quantità  $\eta$  contiene  $T$  e di conseguenza varia nell'intervallo di tempo  $\Delta\tau$ ; anche l'ultima formula, in cui  $\eta$  è considerata indipendente da  $\tau$ , è tanto più valida quanto più  $\Delta\tau$  è piccolo. Al limite, si ha l'espressione esatta

$$\frac{dQ}{d\tau} = \eta S \quad (6.10)$$

La grandezza  $dQ : d\tau$  è detta il *flusso termico* emesso dal corpo. D'altra parte, si ha evidentemente

$$dQ = -cdT \quad (6.11)$$

indicando  $c$  la capacità termica del corpo; se ne deduce  $-cdT = \eta S d\tau$ , cioè

$$V = -\frac{dT}{d\tau} = \frac{\eta S}{c} \quad (6.12)$$

Quest'ultima formula dà quindi

$$\eta = \frac{c}{S} V = \frac{c}{S} \frac{dT}{d\tau} \quad (6.13)$$

La grandezza  $\eta$  è proporzionale alla velocità  $V$  di raffreddamento. Otteniamo per  $dQ$  l'espressione, si veda la (10),

$$dQ = cV d\tau \quad (6.14)$$

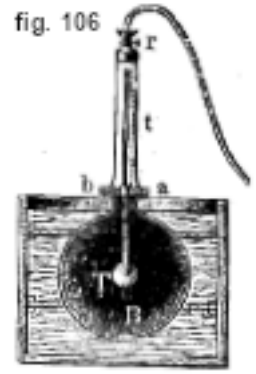
e infine il flusso termico e la velocità di raffreddamento sono evidentemente legati dalla relazione

$$\frac{dQ}{d\tau} = cV \quad (6.15)$$

La formula (13) mostra che per studiare la legge del raffreddamento dei corpi è sufficiente determinare sperimentalmente la velocità di raffreddamento  $V = dT : d\tau$ .

In questo modo hanno proceduto Dulong e Petit. Il dispositivo che hanno usato è rappresentato in figura 106. In un grande recipiente pieno d'acqua si trova una boccia di rame a pareti spesse B annerita all'interno, il cui raggio è di circa 15 cm; questa boccia è provvista di un collo cilindrico, sul quale è posto il cilindro di vetro  $t$ , unito ad una pompa ad aria tramite il tubo  $r$ . All'interno della boccia B viene introdotto il serbatoio T di un grande termometro che è stato preventivamente fortemente riscaldato e che, come ogni termometro, segna la propria temperatura. Questo serbatoio rappresenta il corpo di cui si osserva il raffreddamento. Una volta introdotto il termometro e ricoperto con il cilindro  $t$ , e dopo aver rarefatto l'aria ad una pressione da 2 a 3 mm, Dulong e Petit osservarono la temperatura del bulbo del termometro che si raffreddava. Ritenevano che l'influenza dell'aria residua fosse trascurabile e che il raffreddamento osservato fosse dovuto esclusivamente all'irraggiamento. Ma non è proprio così, essendo la conducibilità termica di un gas indipendente dalla sua densità; vedremo più avanti qual è l'importanza dell'influenza di refrigerante del gas rimasto nella boccia B nel presente esperimento. Dopo aver studiato il raffreddamento nel vuoto, Dulong e Petit hanno effettuato una serie di osservazioni, riempiendo la boccia B con diversi gas e variando la pressione e la temperatura di quest'ultimo entro ampi limiti. Speravano in questo modo di separare completamente l'azione dell'irraggiamento da quella del gas circostante. La temperatura  $T$  del corpo raffreddante e la temperatura  $\theta$  dell'involucro, che è uguale a quella dell'acqua nel grande recipiente, sono state osservate direttamente (ogni minuto). Indichiamo con  $t$  l'eccesso di temperatura, in modo che

Figura 6.1: \*



$$t = T - \theta \quad (6.16)$$

Per determinare la velocità  $V$  relativa a diversi valori di  $\theta$  e di  $t$ , Dulong e Petit hanno operato come segue. La formula (6) relativa all'eccesso può essere scritta

$$t = t_0 e^{-\alpha\tau}$$

Un grande eccesso  $t$  osservato non è però espresso da tale funzione del tempo  $\tau$ , non essendo applicabile la legge di Newton a grandi valori di  $t$ . Dulong e Petit hanno quindi adottato la formula puramente empirica

$$t = t_0 A^{-(\alpha\tau + \beta\tau^2)} \quad (6.17)$$

e hanno determinato, per ogni esperienza particolare, mediante osservazioni, i valori di tre costanti  $A, \alpha, \beta$ . La formula (17) dà

$$V = -\frac{dt}{d\tau} = (\alpha + 2\beta\tau) t_0 \log A \quad (6.18)$$

essendo noti  $A, \alpha, \beta$ , la velocità  $V$  si può calcolare mediante questa formula.

Dulong e Petit hanno dapprima studiato l'influenza della massa  $M$  e della superficie  $S$  del corpo che si raffredda. Hanno determinato, per tre bulbi di termometro, i cui diametri erano 2, 4, 7 cm, le velocità di raffreddamento  $V_1, V_2, V_3$  in aria non rarefatta, per un eccesso  $t$  variante da  $t = 20^\circ$  fino a  $t = 100^\circ$ . Il rapporto  $V_1 : V_2$  è stato trovato uguale a 2, 11 per tutti i valori di  $t$ , ma il rapporto  $V_1 : V_3$  uguale a 3, 80. La legge di variazione di  $V$  in funzione di  $t$  era quindi la stessa per i tre bulbi, cioè indipendenti da  $M$  e da  $S$ . Hanno confrontato parimenti le velocità di raffreddamento  $V$  per serbatoi di termometri di forma diversa, riempiti con liquidi differenti. Hanno anche trovato che il rapporto delle velocità, per lo stesso eccesso  $t$ , è indipendente da questo eccesso. Ad esempio, la velocità di raffreddamento  $V_1$  di un bulbo riempito d'acqua era, per tutti i valori di  $t$ , solo 0,454 della velocità  $V_2$  rispetto a un bulbo riempito con mercurio. Ma quando Dulong e Petit hanno confrontando la velocità di raffreddamento di un serbatoio di

vetro lucido nudo con quella di un bulbo di vetro argentato, hanno scoperto che il rapporto tra le velocità di raffreddamento non era lo stesso per i diversi valori di  $t$ .

Da quanto appena detto consegue che la velocità di raffreddamento  $V$  di un corpo circondato da gas può essere rappresentata come segue:

$$V = m [f(e, t, \theta) + \varphi(e, k, p, t, \theta)] \quad (6.19)$$

$m$  dipende dalla massa  $M$  e dalla superficie  $S$  del corpo che si raffredda e inoltre dalla sua forma e composizione;  $e$  è una grandezza che caratterizza la natura della superficie (vetro, argento, ecc.);  $k$  dipende dal tipo di gas,  $p$  indica la pressione di questo gas. Il primo termine tra parentesi deve teoricamente corrispondere alla velocità di raffreddamento nel vuoto, il secondo è l'aumento della velocità dovuto alla presenza di gas. Ma in realtà il primo termine determinato da Dulong e Petit corrisponde alla velocità di raffreddamento di un gas la cui tensione raggiunge, è vero, solo  $2 - 3 \text{ mm}$ , ma la cui conducibilità è la stessa di un gas non rarefatto.

Trattiamo ora gli esperimenti di Dulong e Petit, che sono stati condotti in aria molto rarefatta, nel vuoto secondo la loro espressione. La tabella seguente fornisce i risultati ottenuti nella misura delle velocità di raffreddamento per diversi eccessi di temperatura  $t = T - \theta$  e diverse temperature  $\theta$ .

| Exces<br>$t = T - \theta$ | $\theta = 0^\circ$<br>$V$ | $\frac{V_1}{V}$ | $\theta = 20^\circ$<br>$V_1$ | $\frac{V_2}{V_1}$ | $\theta = 40^\circ$<br>$V_2$ | $\frac{V_3}{V_2}$ | $\theta = 60^\circ$<br>$V_3$ |
|---------------------------|---------------------------|-----------------|------------------------------|-------------------|------------------------------|-------------------|------------------------------|
| 240°                      | 10,69                     | 1,16            | 12,40                        | 1,16              | 14,35                        | —                 | —                            |
| 220                       | 8,81                      | 1,18            | 10,41                        | 1,15              | 11,98                        | —                 | —                            |
| 200                       | 7,40                      | 1,16            | 8,58                         | 1,16              | 10,01                        | 1,15              | 11,64                        |
| 180                       | 6,10                      | 1,15            | 7,04                         | 1,16              | 8,20                         | 1,16              | 9,55                         |
| 160                       | 4,89                      | 1,16            | 5,67                         | 1,17              | 6,61                         | 1,16              | 7,68                         |
| 140                       | 3,88                      | 1,17            | 4,57                         | 1,16              | 5,32                         | 1,15              | 6,14                         |
| 120                       | 3,02                      | 1,17            | 3,56                         | 1,17              | 4,15                         | 1,17              | 4,84                         |
| 100                       | 2,30                      | 1,18            | 2,74                         | 1,15              | 3,16                         | 1,16              | 3,68                         |
| 80                        | 1,74                      | 1,15            | 1,99                         | 1,16              | 2,30                         | 1,18              | 2,73                         |
| 10                        | —                         | —               | 1,40                         | 1,16              | 1,62                         | 1,16              | 1,88                         |

Questa tabella mostra che, per tutti i valori di  $t$ , la velocità di raffreddamento aumenta di 1,16, quando la temperatura  $\theta$  e di conseguenza anche la temperatura  $T$  aumenta di  $20^\circ$ . La velocità  $V$  cresce quindi in progressione geometrica, all'aumentare di  $\theta$  in progressione aritmetica, e, nell'espressione  $f(e, t, \theta)$ , entra di conseguenza un fattore della forma  $a^\theta$ . Inoltre  $V$  dipende da  $t$  e pertanto  $V$  in il vuoto è espresso da una formula come la seguente:

$$V = \psi(t) a^\theta \quad (6.20)$$

Siccome  $V$  diviene 1,16 volte più grande, quando  $\theta$  aumenta di  $20^\circ$ , si ha  $a^{20} = 1,16$ , da cui

$$a = \sqrt[20]{1,16} = 1,0077 \quad (6.21)$$

La forma della funzione  $\psi(t)$  è stata determinata teoricamente da Dulong e Petit mediante le seguenti considerazioni. La velocità di raffreddamento  $V$  di un corpo è la differenza tra la velocità  $V_1$ , con cui l'energia termica del corpo viene trasmessa all'etere circostante, e la velocità  $V_2$ , con la quale l'energia termica del corpo aumenta per effetto dell'irraggiamento di ciò che lo

circonda. la velocità  $V_1$  è una funzione di  $T = t + \theta$ , la velocità  $V_2$  una funzione di  $\theta$ ; queste due funzioni devono essere della stessa forma, cioè si può porre

$$V = F(t + \theta) - F(\theta) \quad (6.22)$$

si ha  $V = 0$ , per tutti i valori di  $\theta$ , quando  $t = 0$ . Se si confronta questa espressione con la (20), si ottiene  $F(t + \theta) - F(\theta) = \psi(t) a^\theta$ . Per  $\theta = 0$ , si ha  $F(t) - F(0) = \psi(t)$ . Sottraendo questa uguaglianza dalla precedente, si ha

$$F(t + \theta) - F(t) - F(\theta) + F(0) = \psi(t) (a^\theta - 1)$$

Scambiando  $\theta$  e  $t$ , si ha

$$F(\theta + t) - F(\theta) - F(t) + F(0) = \psi(\theta) (a^t - 1)$$

I membri di sinistra di queste ultime due uguaglianze sono identici; pertanto

$$\psi(t) (a^\theta - 1) = \psi(\theta) (a^t - 1)$$

o

$$\frac{\psi(t)}{a^t - 1} = \frac{\psi(\theta)}{a^\theta - 1}$$

Siccome le due grandezze  $\theta$  e  $t$  sono del tutto arbitrarie, è chiaro che questa frazione possiede lo stesso valore per tutti i valori della variabile  $t$ , cioè che si ha  $\frac{\psi(t)}{a^t - 1} = A$ , dove  $A$  è una costante. Si ha quindi  $\psi(t) = A(a^t - 1)$  e di conseguenza, si veda la (20),

$$V = Aa^\theta (a^t - 1) = A(a^T - a^\theta) \quad (6.23)$$

Dipendendo  $A$  dalla forma, dalla massa e dalla composizione del corpo che si raffredda, nonché dalla grandezza e dalla natura (grandezza  $e$ ) della sua superficie. La formula (23) esprime quella che viene chiamata la legge di Dulong e Petit.

Consideriamo ora le esperienze di raffreddamento in uno spazio riempito di gas. In questo caso, la velocità  $V$  di raffreddamento si compone di due parti:

$$V = V_1 + V_2 \quad (6.24)$$

di cui la prima è la velocità  $V_1$  trovata prima, cioè

$$V_1 = Aa^\theta (a^t - 1) = A(a^T - a^\theta) \quad (6.25)$$

e la seconda è stata espressa simbolicamente nel modo seguente dalla formula (19):

$$V_2 = m\varphi(e, k, p, t, \theta) \quad (6.26)$$

Per determinare la quantità  $V_2$ , Dulong e Petit hanno osservato la velocità  $V$  di raffreddamento nel gas, nelle stesse condizioni della velocità  $V_1$  nel vuoto, cioè con gli stessi valori di  $A$  e di  $\theta$ ; sottraendo  $V_1$  da  $V$ , hanno ottenuto la velocità  $V_2$ .

Le osservazioni su una sfera di vetro nuda e su una sfera d'argento hanno dato loro i valori più bassi per  $V_2$ ; la velocità  $V_2$  è quindi indipendente da  $e$ ; in altre parole, l'azione di raffreddamento del gas è indipendente dalla natura della superficie del corpo. Se gli esperimenti preliminari hanno mostrato che  $V$  dipende da  $e$ , ciò è dovuto al fatto che  $V_1$  dipende da  $e$  e che il fattore  $A$  cambia contemporaneamente al potere radiante della superficie del corpo.

Altre esperienze hanno mostrato che la velocità  $V_2$ , per un eccesso dato  $t$ , è indipendente da  $\theta$ , così come mostra la tabella seguente dei valori di questa velocità:

| $t$  | $\theta = 20^\circ$ | $\theta = 40^\circ$ | $\theta = 60^\circ$ | $\theta = 80^\circ$ |
|------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| 200° | 5, 48               | 5, 46               | —                   | —                   |
| 160  | 4, 17               | 4, 16               | 4, 20               | 4, 13               |
| 120  | 2, 90               | 2, 90               | 2, 94               | 2, 88               |
| 80   | 1, 77               | 1, 73               | 1, 71               | 1, 78               |
| 60   | 1, 23               | 1, 19               | 1, 18               | 1, 20               |

Invece della (26), possiamo ora scrivere

$$V_2 = m\varphi(k, p, t) \quad (6.27)$$

Dulong e Petit hanno ulteriormente determinato la velocità  $V_2$  per pressioni differenti  $p$  del gas. Hanno scoperto che, per tutti gli eccessi  $t$ , la velocità  $V_2$  diventa 1,36 volte maggiore, quando la pressione  $p$  diventa doppia e il gas circostante è l'aria. Se  $p$  cambia in  $p' = 2^n p$ ,  $V_2$  diventa  $V_2' = (1,36)^n V_2$ ; ciò dà

$$\log \frac{p'}{p} = n \log 2 \quad \log \frac{V_2'}{V_2} = n \log 1,36$$

o

$$\log \frac{V_2'}{V_2} = \frac{\log 1,36}{\log 2} \log \frac{p'}{p} = 0,45 \log \frac{p'}{p} = \log \left( \frac{p'}{p} \right)^{0,45}$$

Se ne deduce che  $\frac{V_2'}{V_2} = \left( \frac{p'}{p} \right)^{0,45}$ , cioè che le velocità di raffreddamento sono proporzionali alla potenza 0,45 della pressione dell'aria. Si ha quindi in generale

$$V_2 = m\psi(k, t) p^c$$

essendo  $c$  indipendente da  $k$ , cioè dal tipo di gas; Dulong e Petit hanno trovato infatti i valori dell'esponente  $c$ :

|          | $c$  |                 | $c$   |
|----------|------|-----------------|-------|
| Aria     | 0,45 | Acido carbonico | 0,517 |
| Idrogeno | 0,38 | Etilene         | 0,501 |

Dulong e Petit hanno ancora studiato l'influenza dell'eccesso  $t = T - \theta$  sulla velocità  $V_2$ . Hanno trovato che la velocità  $V_2$  diventa 2,35 volte più grande, quando  $t$  è raddoppiato. Come nel caso precedente, concludiamo che  $V_2$  è proporzionale alla  $n^\circ$  potenza dell'eccesso, essendo  $n = \frac{\log 2,35}{\log 2} = 1,232$ . Questo esponente è stato trovato indipendente dalla natura del gas. Abbiamo pertanto

$$V_2 = Bp^c t^{1,232} \quad (6.28)$$

dove  $B$  e  $c$  dipendono dal tipo di gas e inoltre  $B$  anche dalla massa, dalla forma e dalla composizione del corpo che si raffredda. Se si portano la (25) e la (29) nella (24), si ha infine

$$V = Aa^\theta (a^t - 1) + Bp^c t^{1,232} \quad (6.29)$$

dove  $a = 1,0077$ ; abbiamo appena indicato le varie circostanze che influenzano le grandezze  $B$  e  $c$ ; il coefficiente  $A$  non dipende dalla natura del gas, ma d'altra parte dipende dal tipo di superficie del corpo che si raffredda.



La quantità di calore  $Q$  persa da un corpo nell'unità di tempo è  $Q = cV$ , dove  $c$  denota la capacità termica del corpo e  $V$  essendo considerata come costante nell'unità di tempo; il quantità  $q$  di calore perso nel vuoto per unità di superficie nell'unità di tempo è

$$q = \frac{Q}{S} = \frac{cV}{S} = \frac{Ac}{S} (a^T - a^\theta) = m (a^T - a^\theta) \quad (6.30)$$

dove  $T = \theta + t$  indica come in precedenza la temperatura del corpo. Pouillet ha trovato, per una superficie ricoperta di nerofumo,  $m = 1,146$ , Ferrel ha trovato con il calcolo  $m = 1,085$ , basandosi sugli esperimenti di Nichol. Vedremo più avanti che questi numeri sono troppo grandi.

Gli esperimenti di Dulong e Petit hanno dato origine a numerosi studi critici, dai quali risulta in modo indubbio che la formula (30) non esprime una legge naturale e che si può solo darle il significato di formula empirica. De la Provastaye e Desains sono stati i primi a riprodurre gli esperimenti di Dulong e Petit; hanno studiato il raffreddamento di diversi serbatoi di termometri, in vetro argentato, dorato, annerito e nudo. Hanno cambiato anche la forma del recipiente all'interno del quale avveniva il raffreddamento. Hanno scoperto che il fattore  $A$ , che è effettivamente costante per il vetro nudo, dipende dalla temperatura per il vetro ricoperto. Hanno ottenuto, ad esempio, per un serbatoio argentato  $A = 0,00870$  a  $150^\circ$  e  $A = 0,01090$  a  $63^\circ$ . Il fattore  $B$  non è esattamente lo stesso per superfici diverse. Di particolare importanza la scoperta da loro fatta che l'azione di raffreddamento del gas cessa di essere proporzionale a  $p^c$  alle basse pressioni  $p$ . Esistono due pressioni  $p_1, p_2$  tra le quali tale azione è costante, cioè indipendente da  $p$ ; le grandezze  $p_1, p_2$  cambiano con la forma e le dimensioni dello spazio in cui avviene il raffreddamento.

Hopkins, Soret, Wilhelmy, Draper, Mac Ferlane, Ericson, Langley, Violle, Graetz, Narr, Jamin e Richard, Rivière, Stefan in un modo particolare e Compan hanno recentemente studiato fino a che punto sia applicabile la formula di Dulong e Petit e ne hanno fatto la critica. Alcuni di questi fisici hanno studiato la formula di Dulong e Petit come legge di raffreddamento, altri hanno considerato solo la prima parte della formula, considerandola come l'espressione di una certa legge di irraggiamento.

Draper, ad esempio, ha misurato l'irraggiamento di un filo metallico riscaldato da una corrente elettrica e ha quindi scoperto che l'irraggiamento a  $800^\circ$ ,  $1200^\circ$  e  $1600^\circ$  stanno tra loro come  $1 : 5 : 16$ , mentre la legge di Dulong e Petit fornisce i rapporti  $1 : 21,5 : 462,2$ . Lo studio critico più importante degli esperimenti di Dulong e Petit si deve a Stefan, che ha richiamato l'attenzione sull'effetto della conducibilità del gas rimasto all'interno del recipiente, negli esperimenti che si dice siano effettuati nel vuoto. Stefan ha calcolato quale frazione della grandezza  $V$ , osservata nel vuoto da Dulong e Petit, fosse dovuta alla conducibilità del gas rimasto nel recipiente; a tal fine ha utilizzato una formula, che sarà stabilita nel capitolo successivo. I risultati dei suoi calcoli, per due serie di osservazioni di Dulong e Petit, sono indicati nella tabella seguente; queste osservazioni si riferiscono a vetro e argento per  $\theta = 20^\circ$ ; i valori della seconda colonna sono quindi identici a quelli della quarta colonna della tabella precedente. I valori nella terza colonna sono relativi a un serbatoio d'argento. La quarta colonna contiene le velocità di raffreddamento dovute alla conducibilità termica del gas e che sono ovviamente le stesse per le due superfici considerate. Nelle ultime due colonne sono elencate le velocità di raffreddamento corrette, che corrisponderebbero al vuoto effettivo.

Si ha per  $\theta = 20^\circ$ :

| Eccesso di temperatura $t$ | V osservato da Dulong e Petit |         | Correzione | V nel vuoto effettivo |         |
|----------------------------|-------------------------------|---------|------------|-----------------------|---------|
|                            | Vetro                         | Argento |            | Vetro                 | Argento |
| 240°                       | 12,40                         | 2,18    | 0,99       | 11,41                 | 1,19    |
| 200                        | 8,58                          | 1,53    | 0,79       | 7,79                  | 0,74    |
| 160                        | 5,67                          | 1,02    | 0,61       | 5,06                  | 0,41    |
| 120                        | 3,56                          | 0,62    | 0,44       | 3,12                  | 0,18    |
| 100                        | 2,74                          | 0,47    | 0,36       | 2,38                  | 0,11    |
| 80                         | 1,99                          | 0,34    | 0,28       | 1,71                  | 0,06    |
| 60                         | 1,40                          | 0,24    | 0,20       | 1,20                  | 0,04    |

Per il vetro, la correzione raggiunge il 16%; per l'argento, oscilla tra il 45% e 84%, cioè *la maggior parte del raffreddamento osservato è dovuto alla conducibilità termica del gas rimasto nel recipiente*. Non entreremo più nel dettaglio sullo studio critico delle esperienze di Dulong e Petit fatto da Stefan. Gli esperimenti di Crookes (vedi più avanti ciò che è relativo alla conducibilità termica dei gas) mostrano ancora più chiaramente l'influenza esercitata anche dalle tracce di gas che circondano il corpo che si sta raffreddando.

La maggior parte degli autori citati in precedenza si sono dichiarati contrari alla possibilità di utilizzare la formula di Dulong e Petit e di considerare il suo primo termine come esprimente una legge di irraggiamento. Secondo Graetz, questa formula deve essere considerata inapplicabile anche alle basse temperature. Violle ha studiato con grande attenzione l'irraggiamento del platino alle temperature di fusione di argento, oro, palladio e platino precedentemente determinate in modo preciso. Ha trovato così che l'intensità della luce rossa emessa dal platino incandescente aumenta con la temperatura meno rapidamente di quanto vorrebbe la legge di Dulong e Petit, lo scarto cresce all'aumentare della temperatura, così che oltre un certo grado l'intensità crescerebbe solo molto lentamente. Egli ha esteso le sue misure alle diverse radiazioni, utilizzando uno spettrofotometro e prendendo come termine di confronto la luce di Carcel; ha così ottenuto

| Temperature | Irraggiamento del platino, lunghezza d'onda |             |             |             |
|-------------|---|-------------|-------------|-------------|
|             | 0,656 $\mu$                                 | 0,589 $\mu$ | 0,535 $\mu$ | 0,482 $\mu$ |
| 775°        | 0,0030                                      | 0,0006      | 0,0003      | “           |
| 954         | 0,0154                                      | 0,0111      | 0,0072      | “           |
| 1045        | 0,0505                                      | 0,0402      | 0,0265      | 0,00162     |
| 1500        | 2,371                                       | 2,417       | 2,198       | 1,894       |
| 1775        | 7,829                                       | 8,932       | 9,759       | 12,16       |

Questa tabella mostra nettamente la comparsa progressiva di vibrazioni a corta lunghezza d'onda e la loro proporzione costante. Si traduce con la formula

$$I = ATe^{\alpha T - \beta T^2}$$

dipendendo  $A$  e  $\alpha$  dalla lunghezza d'onda considerata. Da ciò si deduce, per ciascuna radiazione, un massimo ad una temperatura tanto più elevata quanto più corta è la lunghezza d'onda. L'esistenza di un tale massimo non è incompatibile con un continuo aumento dell'energia totale; ma porta a pensare che l'energia totale stessa non cresce oltre ogni limite con la temperatura.

Nel corso di queste ricerche, Violle ha stabilito che il rapporto tra l'energia della parte luminosa e l'energia totale dell'irraggiamento del platino fuso è superiore di  $1/5$  alle radiazioni più rifrangibili avendo assunto a 1775° un valore relativo che esse erano lontano dall'avere

qualche centinaio di gradi inferiore. Ha anche determinato il rapporto tra le energie totali dell'irraggiamento rispettivamente emesse dal platino e dall'argento, presi ciascuno al loro punto di fusione, cioè 54, mentre il rapporto tra le energie luminose di queste stesse sorgenti (per quanto possono essere definite da un solo numero) è maggiore di 1000.

Compan (1902) ha recentemente svolto ricerche molto dettagliate. Una sfera di rame del diametro di  $2\text{ cm}$  è sospesa ai fili di una coppia termoelettrica posta all'interno di questa sfera, che è essa stessa al centro di un recipiente sferico di vetro di  $8,3\text{ cm}$  di diametro, oppure di metallo e in tal caso del diametro di  $14,5\text{ cm}$ . Questo recipiente è immerso in un bagno refrigerante di ghiaccio fondente, di neve di acido carbonico o di aria liquida. Il riscaldamento è prodotto dalla concentrazione sulla superficie della sfera metallica dei raggi di un arco elettrico. Compan ha trovato che la formula (30) di Dulong e Petit esprime, entro ampi limiti, la legge del raffreddamento, quando si pone  $c = 0,45$  e  $b = 1,232$ , e l'osservazione avviene in un grande contenitore di vetro, e la pressione varia tra  $759\text{ mm}$  e  $15\text{ mm}$ ; la differenza di temperatura tra la sfera e l'involucro può variare da  $0^\circ$  a  $280^\circ$ . Se la pressione è inferiore a  $15\text{ mm}$ ,  $b, c$  sono più grandi. In un involucro di vetro più piccolo, si ha  $b = 1,154$  e  $c = 0,30$ , e nel recipiente di metallo,  $b = 1,232$  e  $c = 0,45$ . La formula Dulong e Petit è applicabile da  $0^\circ$  a  $200^\circ$ , per un rarefazione estrema.

#### 4. Formule di Stefano, Lorentz, Rosetti, Violle, Téréchine, ecc. Raffreddamento dei corpi solidi nei liquidi

Abbiamo già indicato, nel volume II, varie formule che esprimono la legge dell'irraggiamento. Queste formule rappresentano anche la legge del raffreddamento dei corpi nel vuoto. Esamineremo qui più a fondo le formule che riguardano particolarmente il raffreddamento dei corpi;  $T$  e  $\theta$  vi indicano le temperature assolute del corpo e dell'involucro.

La formula di Stefan, che esprime la quantità di calore  $q$  emessa dall'unità di superficie nell'unità di tempo, è

$$q = \sigma (T^4 - \theta^4) \quad (6.31)$$

indicando  $T$ , come nella (31), la temperatura assoluta del corpo,  $\theta$  quella dello spazio circostante o più esattamente l'involucro circostante. Vediamo che, secondo Stefan,  $q$  è proporzionale alla differenza delle quarte potenze delle temperature assolute del corpo e dell'involucro. Se  $\theta$  è piccolo rispetto a  $T$ , si può comunque porre

$$q = \sigma T^4 \quad (6.32)$$

Boltzmann, Galitzine, Graetz, Schnebeli, Scheiermacher, Bottomley, Ferrel, Rivière, e altri ancora si sono occupati delle applicazioni della formula di Stefan; ricorderemo il lavoro piuttosto teorico di Christiansen. Lummer e Pringsheim (1897) hanno mostrato che la formula di Stefan esprima con piena esattezza la legge dell'irraggiamento (raffreddamento nel vuoto) per un corpo assolutamente nero.

Ci limiteremo a citare le formule seguenti:

e termine di confronto la luce di Carcel; ha così ottenuto

|             |   |                              |
|-------------|---|------------------------------|
| Ferrel      | $q = \sigma (T^n - \theta^n)$             | $n$ oscillante tra 3,6 e 4,2 |
| Rosetti     | $q = aT^2 (T - \theta) - b(T - \theta)$   |                              |
| Violle      | $q = ATbT^2 a^T$                          |                              |
| H. F. Weber | $q = A (a^{nT} T - e^{a\theta} \theta)$   |                              |
| Edler       | $q = A (T - \theta) e^{\alpha(T-\theta)}$ |                              |

S. I. Téréschine ha proposto le due formule

$$\begin{aligned} q &= Ae^{aT} (T^4 - \theta^4) \\ q &= Be^{aT^2} (T^4 - \theta^4) \end{aligned}$$

Tutte queste formule si riferiscono al raffreddamento nel vuoto; esse esprimono, come abbiamo detto, la legge dell'irraggiamento. Formule, esprimenti la legge del raffreddamento e analoghe alla formula (30) di Dulong e Petit, sono state proposte da Wilhelmy, Oberreck, Lorenz e Téréschine. La formula di Wilhelmy è molto complicata; la formula di Lorenz è la seguente:

$$q = \sigma (T^4 - \theta^4) + \lambda (T - \theta)^{\frac{5}{4}} \quad (6.33)$$

dove  $\lambda$  dipende dalla forma e dalle dimensioni del corpo che si sta raffreddando; differisce dalla formula di Stefan (32) solo per il secondo termine. L. W. Hartmann (1904) ha pubblicato numerose osservazioni sul calore sprigionato dai fili incandescenti. Téréschine (1905) ha dedotto da queste osservazioni che la formula di Lorenz (33) è valida, per un filo di platino, in un intervallo di temperatura compreso tra 200° e 1500°. Lo stesso Téréschine aveva precedentemente proposto (1897) le due formule seguenti:

$$\begin{aligned} q &= Ae^{aT} (T^4 - \theta^4) + a (T - \theta)^{\frac{5}{4}} \\ q &= Be^{aT^2} (T^4 - \theta^4) + b (T - \theta)^{\frac{5}{4}} \end{aligned}$$

Lees (1889) ha sostituito l'esponente  $\frac{5}{4}$  con il numero quasi uguale 1,26. R. Wagner (1902) è del parere che la formula di Lorenz sia inammissibile, dovendo variare l'esponente a seconda delle circostanze. Raccomanda l'uso in pratica della formula puramente empirica

$$q = \lambda \{ (T - \theta) + a (T - \theta)^2 \} \quad (6.34)$$

Poiché il primo termine della formula di Lorenz si riferisce solo al corpo assolutamente nero, è chiaro che la formula a due termini (33) non può esprimere la legge del raffreddamento per un corpo qualunque.

Tutte le formule fin qui considerate si riferiscono al caso in cui il corpo solido che si raffredda si trova nel vuoto o in aria a riposo. Il raffreddamento in una corrente d'aria è stato studiato sperimentalmente da Oberbeck (1895), teoricamente in alcuni casi speciali da Lorenz (1881) e Boussinesq (1902). Oberbeck ha trovato, per un filo verticale in una corrente d'aria orizzontale, che la velocità di raffreddamento è proporzionale alla velocità e densità dell'aria.

Il raffreddamento dei corpi solidi nei liquidi è stato anche studiato teoricamente da Oberbeck, Lorenz e in particolare da Boussinesq. Quest'ultimo ha riscontrato che per un corpo solido di qualsiasi forma, la perdita di calore, in un liquido a riposo, è espressa dalla formula

$$q = A\gamma^{0,233} k^{0,533} c^{0,467} (T - \theta)^{1,233}$$

dove  $\gamma$  indica il coefficiente di espansione,  $k$  la conducibilità termica (vedi capitolo successivo),  $c$  la capacità termica del liquido. Se il liquido scorre parallelamente alla superficie piana di un corpo,  $q$  è proporzionale alla radice quadrata della velocità del flusso. In un recente studio teorico, Boussinesq (1904) ha trovato che l'azione di raffreddamento di una corrente liquida su un cilindro, il cui asse è perpendicolare alla direzione della corrente, è proporzionale alla radice quadrata della conducibilità termica, alla radice quadrata della capacità termica e a quella della velocità del liquido e proporzionale alla differenza tra le temperature del liquido e del cilindro. Per un cilindro la cui sezione trasversale è ellittica, l'azione raffreddante è indipendente dalla direzione della corrente e proporzionale alla radice quadrata della somma dei semiassi della sezione ellittica. Da allora, Boussinesq (1905) ha generalizzato i suoi risultati in modo

importante e ha stabilito formule per il raffreddamento di qualsiasi corpo la cui superficie è ovunque convessa. Ha studiato in particolare i casi in cui il corpo è un ellissoide, un disco, un ago e una sfera.

Studi sperimentali sul raffreddamento di un corpo in un liquido a riposo sono stati fatti da Grove (1845) e Dalander (1876), e in un liquido in movimento da Ser (1888), Stanton (1897) e Rogowski (1903). I risultati di queste ricerche, spesso contraddittori, non hanno portato a conclusioni specifiche.

## 5. Valori numerici della velocità di raffreddamento

Mac Ferlane ha studiato il raffreddamento di una sfera di rame del diametro di  $4\text{ cm}$ , posta in un recipiente tra le cui doppie pareti c'era acqua a temperatura normale. La sfera era circondata da aria umida a pressione normale; la sua temperatura è stata misurata per mezzo di una coppia termoelettrica. Ha trovato, per la quantità di calore  $q$  perso in un minuto da un centimetro quadrato di superficie, quando la differenza tra le temperature del corpo e dell'involucro è  $t^\circ$ , e quando la superficie della sfera di rame è lucidata o annerita, i seguenti valori numerici espressi in piccole calorie:

| $t$       | Superficie lucida   | Superficie annerita | Rapporto |
|-----------|---------------------|---------------------|----------|
| $5^\circ$ | $0,01068 \times 5$  | $0,01512 \times 5$  | 0,707    |
| 10        | $0,01116 \times 10$ | $0,01596 \times 10$ | 0,699    |
| 20        | $0,01206 \times 20$ | $0,01734 \times 20$ | 0,695    |
| 30        | $0,01272 \times 30$ | $0,01836 \times 30$ | 0,693    |
| 40        | $0,01320 \times 40$ | $0,01914 \times 40$ | 0,693    |
| 60        | $0,01396 \times 60$ | $0,01968 \times 60$ | 0,690    |

Esperimenti simili sono stati fatti da Nichol e Bottomley. Se si scrive  $q$  nella forma  $q = ht$ , la quantità  $h$  aumenta con la temperatura. Le formule di Dulong e Petit portano allo stesso risultato. Abbiamo indicato, nel volume II, il risultato degli esperimenti di Stefan e Christiansen relativi alla perdita di calore dalla superficie di un corpo ricoperto di nerofumo e posto in aria molto rarefatta. Questi esperimenti danno i seguenti valori numerici per i coefficienti  $m$  e  $\sigma$  nelle formule (31) e (32):  $m = 0,8670$ ,  $\sigma = 7,26 \cdot 10^{-11}$ . Indichiamo ora con  $h_T$  il numero di piccole calorie perse in un minuto da un centimetro quadrato di superficie annerita a  $T^\circ$  quando la differenza  $t$  delle temperature del corpo e dell'involucro è  $t = T - \theta = 1^\circ$ . I precedenti valori di  $m$  e di  $\sigma$  danno per  $h_T$  i seguenti valori:

| $T$                     | Dulong e Petit | Stefan   |
|-------------------------|----------------|----------|
| $0^\circ$ $h_0 =$       | 0,006625       | 0,005876 |
| $30^\circ$ $h_{30} =$   | 0,008339       | 0,008015 |
| $100^\circ$ $h_{100} =$ | 0,01427        | 0,01500  |
| $\frac{h_{100}}{h_0}$   | 2,1534         | 2,553    |

Gli esperimenti di Mac Ferlane, effettuati in aria non rarefatta, danno valori pari a circa il doppio.



# 7 Conducibilità termica

## 1. Introduzione

L'apporto di energia termica di corpi diversi che si toccano, o di porzioni contigue di uno stesso corpo, rimane invariabile quando i corpi o le porzioni considerate dello stesso corpo sono alla stessa temperatura e quando l'energia calorica non è spesa in alcun lavoro. Assumeremo sempre, in quanto segue, che un tale dispendio di energia non avvenga. C'è un'eccezione per la superficie dei corpi; come abbiamo visto nel volume II, questa superficie manifesta una costante perdita di energia termica, che si trasforma in energia radiante, contestualmente all'assorbimento dell'energia radiante emessa dai corpi circostanti e una trasformazione di questa in energia termica. Sappiamo che si può osservare direttamente solo la differenza tra l'energia emessa e l'energia assorbita, e considereremo come energia termica persa o guadagnata alla superficie di un corpo solo questa differenza, quando non è nulla.

L'energia termica contenuta in un dato corpo o in una data porzione di un corpo non rimane costante quando i corpi a contatto o le parti contigue di uno stesso corpo hanno una diversa temperatura, cioè una diversa forza viva media molecolare. In questo caso si ha una trasmissione di energia termica dal luogo più caldo a quello meno caldo, o, in altre parole, si instaura una corrente o un flusso di energia termica lungo la direzione delle temperature decrescenti. Questo fenomeno di trasmissione o flusso di calore è chiamato *conduzione termica interna* o semplicemente *conduzione termica*.

Consideriamo un piano passante per un corpo e sia  $\sigma$  una parte elementare di questo piano. Se una piccola porzione del corpo direttamente contigua a una faccia dell'elemento  $\sigma$  (che fa parte della superficie della porzione considerata) riceve per un certo tempo  $\tau$  la quantità di energia termica  $q$  di una piccola porzione contigua del corpo all'altra faccia dell'elemento  $\sigma$ , diremo che la quantità di calore  $q$  è fluita attraverso l'elemento  $\sigma$  del piano nella direzione della normale a questo piano.

Il meccanismo di trasmissione interna dell'energia termica, cioè il meccanismo di conduzione del calore, può essere rappresentato in due modi. Il calore o l'energia del moto molecolare può essere trasmesso direttamente dai continui urti tra le molecole. Quando l'energia del moto molecolare è diversa negli strati vicini del corpo, le collisioni tra le molecole provocano un aumento dell'energia nello strato in cui è più piccola, una diminuzione nello strato in cui è più grande.

Ma il calore può ancora essere trasmesso in altri modi, vale a dire per radiazione intermolecolare. Ogni molecola all'interno del corpo cede continuamente la sua energia all'etere ambiente, che riempie lo spazio intermedio tra le molecole, producendo in esso correnti di energia radiante; allo stesso tempo, la perdita di energia di movimento della molecola viene costantemente compensata dalle correnti di energia radiante provenienti dalle molecole vicine. L'energia di moto delle molecole rimane invariabile quando l'energia media di tutte le molecole vicine è la stessa, cioè quando le molecole hanno la stessa temperatura. Nel caso di una distribuzione di temperatura non uniforme, si ha una trasmissione graduale di energia. Supponiamo che un'asta sia scaldata a un'estremità e sia A e B due strati trasversali adiacenti di molecole. Se l'energia delle molecole nello strato A è maggiore che nello strato B, quest'ultimo incontra una corrente di energia radiante proveniente da A, che è più intensa del flusso emesso da B verso A. Di conseguenza, l'energia delle molecole dello strato B deve aumentare e quindi superare l'energia delle molecole

del successivo strato adiacente C. Lo stesso fenomeno si verifica poi tra gli strati B e C come tra gli strati A e B, cioè un aumento dell'energia delle molecole dello strato C, ecc.

Molti scienziati hanno cercato di stabilire una teoria più precisa dei fenomeni interni che accompagnano o producono la conduzione del calore. Ad esempio, H.F. Weber (1880) ha avanzato l'idea che la conduzione del calore, nei liquidi trasparenti non metallici, avvenga per movimento atomico, mentre nei metalli e in particolare nel mercurio avvenga per irraggiamento. Puschl (1894) distingue così due tipi di conduzione del calore, che sono simultanei: trasmissione di calore cinetico (movimento atomico) e trasmissione di calore attinico (movimento dell'etere). Si deve a Wiedeburg (1900) una teoria della conduzione del calore che gli è specifica e che è strettamente legata alla sua teoria della termoelettricità.

Non sappiamo secondo quale di questi due modi di conduzione si produca la trasmissione interna del calore; può darsi che intervengano entrambi contemporaneamente. Ma qualunque sia il modo in cui l'energia si propaga dai luoghi dove il moto molecolare è più intenso a quelli dove lo è meno, *questa trasmissione, che avviene sempre dovunque, può essere considerata come l'esempio più semplice della tendenza a una distribuzione uniformemente disorganizzata del moto molecolare.*

La velocità con cui il calore si trasmette all'interno di un corpo da uno strato all'altro, dipende soprattutto dalla sostanza di cui è composto il corpo. Sostanze diverse, o, come siamo abituati a dire, corpi differenti, possiedono differenti conducibilità termiche. Come si sa, si classificano i corpi come *cattivi, mediocri e buoni conduttori di calore*; tuttavia questa separazione ovviamente non può essere molto netta. Ai buoni conduttori appartengono i metalli; ai cattivi conduttori, i gas, i liquidi (tranne il mercurio), e molti corpi solidi di cui parleremo più avanti. La conducibilità termica dipende dallo stato del corpo e varia, ad esempio, con la temperatura; essendo misurato da una certa grandezza, fisica, costituisce una funzione di stato del corpo.

Non ci soffermeremo sul ruolo svolto dalla conduzione del calore in molti fenomeni, sia in natura che nella vita di tutti i giorni (abbigliamento, abitazione, ecc.). Si sa in genere quale azione protettiva esercitano le reti metalliche contro le esplosioni di gas (lampada di Davy). Mache (1902) ha pubblicato un interessante studio teorico su tale questione.

## Elementi della teoria matematica della conduzione del calore

In una distribuzione non uniforme della temperatura  $t$  all'interno di un corpo, la grandezza  $t$  è una funzione delle coordinate  $x, y, z$  del punto corrispondente, cioè una funzione del punto

$$t = f(x, y, z) \quad (7.1)$$

Le superfici di uguale temperatura, la cui equazione è

$$f(x, y, z) = \text{cost} \quad (7.2)$$

sono dette superfici isoterme. Due superfici isoterme non possono intersecarsi, perché la temperatura, in base al suo significato fisico, è una funzione che ha un solo valore in un punto. Ammetteremo anche che si tratta di una funzione sempre finita e, all'interno dei corpi solidi che considereremo soli, una funzione continua; alla superficie di un corpo può esserci una discontinuità di questa funzione, un passaggio brusco dalla grandezza della temperatura sulla superficie del corpo alla grandezza che chiameremo la temperatura  $\vartheta$  dello spazio circostante. Per semplificare, supporremo quest'ultima uguale a zero, cioè che servirà come punto di partenza nella valutazione delle temperature.

Lo stato termico di un corpo può essere variabile o stazionario. Si intende per stato variabile uno stato in cui cambia la distribuzione della temperatura con il tempo  $\tau$ ; la temperatura  $t$  è quindi una funzione delle tre coordinate e del tempo:

$$t = F(x, y, z, \tau) \quad (7.3)$$



Una distribuzione di temperatura si dice stazionaria quando non cambia nel tempo; in questo caso la temperatura  $t$  è solo una funzione di tre variabili  $x, y, z$ . Lo stato stazionario è caratterizzato da un movimento permanente del calore, dove ogni elemento del corpo riceve, in un dato tempo, tanto calore da una parte della sua superficie quanto ne perde dal resto di questa superficie. Se il corpo è isolato, cioè se tutta la sua superficie si trova in uno spazio in cui la temperatura  $\vartheta$  è ovunque la stessa, l'unico stato stazionario possibile è quello in cui  $t = \vartheta$ , cioè quello in cui tutti i punti del corpo hanno la stessa temperatura uguale a quella dello spazio circostante. Uno stato stazionario non uniforme è realizzabile solo quando il corpo è a contatto con le cosiddette fonti di calore, che mantengono su tutta la superficie temperature determinate che possono essere disuguali, o solo tali temperature su alcune parti di quella superficie, le altre parti cedono allo spazio del calore trasformandosi in energia radiante.

I fondamenti della teoria matematica della conduzione del calore sono stati stabiliti da Fourier e Poisson. Lo scopo di questa teoria è la determinazione, nel caso più generale, della forma della funzione (3), o nel caso speciale di uno stato termico stazionario, della forma della funzione (1), in condizioni assegnate. Queste condizioni possono essere molto diverse; in primo luogo occorre conoscere la forma del corpo, nonché quelle delle sue proprietà fisiche che hanno un ruolo nel fenomeno della conduzione del calore, cioè le grandezze  $k, h$  di cui parleremo più avanti; nel caso di stato termico variabile, devono essere indicate anche la densità  $\delta$  e la capacità termica. Quando si tratta di determinare uno stato stazionario, le condizioni aggiuntive si riferiscono alla temperatura nota che è mantenuta artificialmente in determinate parti della superficie del corpo, come sopra indicato.

Nei problemi relativi alla determinazione di una distribuzione variabile di temperatura, è ancora necessario conoscere le condizioni iniziali, ovvero la distribuzione di temperatura all'istante a partire dalla quale ci si propone di cercare come varia la temperatura in qualsiasi punto della corpo. In alcuni casi particolari, le condizioni iniziali e le condizioni alla superficie sono molto semplici. La distribuzione iniziale può essere per esempio  $t = \text{cost}$ ; le sorgenti di calore iniziano ad agire solo all'origine del tempo sulla superficie del corpo, i cui punti sono tutti alla stessa temperatura. Si noti che queste sorgenti di calore possono pure essere variabili; in altre parole, le temperature che mantengono in determinati punti della superficie del corpo possono essere funzioni del tempo. Di particolare interesse è il caso in cui queste temperature sono funzioni periodiche del tempo. Le condizioni iniziali e alla superficie sono ancora semplici, quando vi è completa assenza di sorgenti di calore sulla superficie del corpo e quando si tratta di determinare il raffreddamento di quest'ultima, essendo data la distribuzione iniziale della temperatura. Abbiamo già indicato la soluzione completa di questo problema per un corpo le cui dimensioni sono piccole e dove la temperatura interna è ovunque uguale a quella della superficie. La maggior parte dei problemi relativi alla conduzione del calore presentano grandi difficoltà matematiche e il loro studio, sul quale daremo in seguito alcune brevi indicazioni, appartiene più all'analisi matematica che alla fisica propriamente detta; ma la determinazione delle equazioni che si tratta di risolvere è una questione relativamente facile, che forma uno dei capitoli più perfetti della Fisica teorica; un segno distintivo di queste equazioni è che *non dipendono dalle nostre concezioni della natura stessa dei fenomeni termici* e coinvolgono solo la nozione di temperatura.

Per spiegare i fondamenti molto semplici della teoria di Fourier, introdurremo prima la nozione di *caduta di temperatura*. Tracciamo l'asse  $Ox$  (fig. 107) all'interno di un corpo e sia  $x$  la distanza da un punto qualsiasi di questo asse ad una determinata origine  $O$ . La temperatura  $t$  dei punti della retta  $Ox$  può essere considerata come una funzione  $t = f(x)$  della distanza  $x$ . Ciò premesso, consideriamo anzitutto il caso di una variazione uniforme della temperatura lungo  $Ox$ , e supponiamo, ad esempio, che la temperatura diminuisca nella direzione di  $Ox$ . In questo caso,  $t$  è una funzione lineare di  $x$  che si può scrivere  $t = a + bx$ , dove  $a$  designa la temperatura del punto  $O$  e  $b$  una quantità negativa uguale alla diminuzione della temperatura per unità di

lunghezza della retta  $Ox$ .

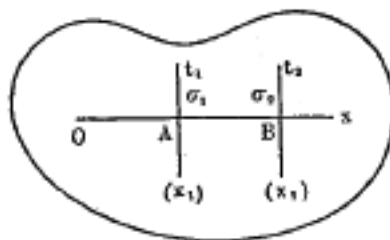


Fig. 107

La quantità positiva  $\beta = -b$ , cioè la differenza positiva tra le temperature di due punti della retta  $Ox$ , distanti uno dall'altro l'unità di lunghezza, si chiama la *caduta di temperatura* lungo la linea  $Ox$ . Essa si presenta come la misura della velocità con la quale la temperatura varia lungo la retta  $Ox$ . Siano  $t_1$  e  $t_2$  le temperature dei punti A e B, le cui distanza da O sono rispettivamente  $x_1, x_2$ ; la caduta  $\beta$  è, nel caso considerato

$$\beta = -b = \frac{t_1 - t_2}{x_2 - x_1} = -\frac{t_2 - t_1}{x_2 - x_1}$$

Siccome supponiamo che  $t_2 < t_1$ , la quantità  $\beta$  è positiva.

Supponiamo ora che la temperatura  $t$  lungo  $Ox$  sia una funzione qualsiasi  $t = f(x)$  della distanza  $x$ . Se designiamo ancora con  $t_1, t_2$  le temperature dei punti A e B, la grandezza

$$\bar{\beta} = -\frac{t_2 - t_1}{x_2 - x_1} \quad (7.4)$$

rappresenta la caduta media di temperatura tra A e B nella direzione  $Ox$ . Supponiamo inoltre che i punti A e B siano vicini tra loro, che  $OA = x$ ,  $OB = x + \Delta x$  e che le temperature dei punti A e B siano  $t$  e  $t + \Delta t$ . La caduta media di temperatura tra A e B è allora

$$\bar{\beta} = -\frac{(t + \Delta t) - t}{(x + \Delta x) - x} = -\frac{\Delta t}{\Delta x}$$

Facciamo decrescere indefinitamente la distanza  $AB = \Delta x$ ; il valore limite verso il quale tende  $\bar{\beta}$ , cioè la grandezza

$$\beta = -\frac{dt}{dx} \quad (7.5)$$

si chiama la caduta di temperatura nel punto A nella direzione  $Ox$ .

Tracciamo per A e B piani perpendicolari a  $Ox$  e consideriamo intorno ad A e B aree uguali  $\sigma_1, \sigma_2$  molto piccole affinché la temperatura si possa considerare uniforme in tutti i punti di ciascuna di queste aree. Supponiamo dapprima che la caduta  $\beta$  abbia lo stesso valore in tutti i punti tra A e B, cioè che  $t$  sia una funzione lineare di  $x$  e che  $\beta$  sia espresso dalla formula (4). La quantità di calore  $q$ , che fluisce nel tempo  $\tau$  attraverso  $\sigma_1, \sigma_2$  è proporzionale all'area  $<\sigma$  di queste piccole superfici e al tempo  $\tau$ , se si ammette che le temperature  $t_1, t_2$  non siano variate nell'arco di tempo  $\tau$ . La quantità di calore  $q$  deve inoltre dipendere dalla sostanza che costituisce il corpo. Sappiamo per esperienza che  $q = 0$  se  $\beta = 0$  e che  $q$  è tanto maggiore quanto più velocemente la temperatura diminuisce nella direzione  $Ox$ . È quindi chiaro che  $q$  è funzione della caduta  $\beta$  tra A e B. Ammetteremo che, entro i limiti ordinari dell'esperimento,  $q$  è proporzionale alla caduta di temperatura  $\beta$ . È su questa ipotesi, molto verosimile a priori e analoga a quella che contiene la legge di Hooke nella teoria della deformazione dei corpi, che si basa soprattutto la teoria matematica della conduzione del calore stabilita da Fourier; la correttezza di tale ipotesi, entro i limiti ordinari dell'esperimento, è dimostrata dal fatto stesso

che i risultati della teoria ricevono una conferma sperimentale. Tutto quanto detto è espresso dalla formula:

$$q = k\sigma\tau\beta = -k\sigma\tau \frac{t_2 - t_1}{x_2 - x_1} \quad (7.6)$$

dove  $k$  denota un fattore di proporzionalità dipendente dalla sostanza del corpo. Questo fattore  $k$  è chiamato *coefficiente di conducibilità termica interna* della sostanza data. Si trova il valore fisico di questo coefficiente come segue. Supponiamo di avere in particolare

$$x_2 - x_1 = 1 \quad \sigma = 1 \quad \tau = 1 \quad t_1 - t_2 = 1^\circ$$

si ha, in questo caso, l'uguaglianza  $q = k$ . Da ciò risulta la seguente definizione: il coefficiente di conducibilità termica interna è misurato dalla quantità di calore, che nell'unità di tempo attraversa l'unità di superficie nella direzione normale a quest'ultima, quando la temperatura diminuisce uniformemente di  $1^\circ$  in quanto direzione, passando da un punto ad un altro distante dal primo dell'unità di lunghezza, o, più semplicemente, quando la caduta di temperatura nella direzione normale è uguale ad 1.

Risulta chiaro da tale definizione che il valore numerico del coefficiente  $k$  deve dipendere dalla scelta delle unità fondamentali di lunghezza  $L$ , massa  $M$  e tempo  $T$ , ovvero  $k$  deve avere una determinata dimensione.

Incontriamo qui per la prima volta, nello studio dell'energia termica, una grandezza che viene espressa, dai vari osservatori e autori di tavole, *in diverse unità*, sempre dipendenti però, in maniera determinata, dalle unità  $L, M, T$ . Occorre quindi conoscere la dimensione della grandezza  $k$ .

Abbiamo preso, come unità della quantità di calore, quella che innalza di  $1^\circ$  la temperatura della massa unitaria d'acqua in uno stato fisico determinato. Per aumentare di  $t^\circ$  la temperatura di una massa d'acqua  $m$ , è necessaria una quantità di calore  $q = mt$ ; ne consegue che

$$\left[\frac{q}{t}\right] = M \quad (7.7)$$

Per un'altra sostanza, si ha  $q = cml$ , dove  $c$  è la capacità termica di questa sostanza, Nella nostra scelta dell'unità di calore, dove  $c = 1$  per l'acqua, qualunque siano le unità  $L, M, T$ , la grandezza  $c$  è semplicemente un numero, cioè la capacità termica ha dimensione nulla.

Poniamo  $x_2 - x_1 = x$ ,  $t_1 - t_2 = t$ ; possiamo scrivere

$$q = k\sigma\tau \frac{t}{x}$$

da cui

$$k = \frac{q}{t} \cdot \frac{x}{\sigma\tau}$$

La grandezza  $x$  ha dimensione  $L$ ,  $\sigma$  ha dimensione  $L^2$ , infine  $\tau$  ha dimensione  $T$ ; otteniamo allora per la dimensione del coefficiente di conducibilità termica interna

$$[k] = M \frac{L}{L^2 T}$$

cioè

$$[k] = \frac{M}{LT} \quad (7.8)$$

Molto spesso, la grandezza  $k$  è espressa in unità C.G.S. o in unità (mm., mg., s); le *Tabellen* di Landolt e Börnstein danno purtroppo la grandezza  $k$  in queste ultime unità, cioè  $k$  è misurato dal numero di unità di calore, uguali a 0,001 piccole calorie (che innalza di  $1^\circ$  la temperatura di 1 milligrammo d'acqua), attraversando un'area di 1 millimetro quadrato in un secondo, quando

la caduta di temperatura nella direzione normale a questa superficie è di  $1^\circ$  per millimetro. Secondo la regola esposta nel volume I, si ha

$$k \frac{g}{cm \cdot s} = k \frac{1000 mg}{10 mm \cdot s} = 100k \frac{mg}{mm \cdot s}$$

Il valore numerico di  $k$  nel sistema (mm. mg. s.) è 100 volte più grande che nel sistema C.G.S. Incontreremo più avanti la grandezza

$$a^2 = \frac{k}{\rho c} \quad (7.9)$$

dove  $\rho$  indica la densità e  $c$  la capacità termica della sostanza. Quest'ultima grandezza  $c$  ha dimensione nulla; la dimensione della densità è  $M : L^3$ . Se si tiene conto inoltre della (8), si ottiene, per la grandezza  $a^2$ , la dimensione seguente

$$[a^2] = \frac{L^2}{T} \quad (7.10)$$

*È quindi evidente che il valore numerico di  $a^2$  nel sistema (mm. mg. s.) è anche 100 volte maggiore che nel sistema C. G. S.*

Le grandezze  $k$  e  $a^2$  sono funzioni di stato del corpo, cioè dipendono ad esempio dalla temperatura e dalla pressione a cui si trova il corpo; è solo in prima approssimazione che queste grandezze possono essere considerate costanti per una data sostanza.

Se si sostituisce, nella formula (6), la caduta di temperatura  $\beta$  con l'espressione (5), viene:

$$q = -k\sigma\tau \frac{dt}{dx} \quad (7.11)$$

La direzione  $x$  può essere scelta del tutto arbitrariamente in un corpo isotropo: è chiaro, quindi, che la formula (10) determina la quantità di calore che fluisce, nel tempo  $\tau$ , attraverso una qualsiasi superficie elementare  $\sigma$  (orientata in qualsiasi modo all'interno del corpo), in direzione normale ad  $\sigma$ .

Sulla superficie del corpo avviene una perdita di calore dovuta prima alla trasformazione del calore perso in energia radiante, poi alla convezione e infine alla conduzione del calore nel gas circostante. La teoria della conduzione del calore può essere vista come derivante dalla legge di Newton, cioè dall'ipotesi che la quantità di calore  $q$ , persa nel tempo  $\tau$  da un elemento  $\sigma$  della superficie del corpo, sia proporzionale all'eccesso della temperatura  $t$  dell'elemento  $\sigma$  sulla temperatura  $\theta$  dell'ambiente; si può anche assumere che  $q$  sia proporzionale a  $\sigma$  e a  $\tau$ , se queste due grandezze sono molto piccole. Abbiamo quindi  $q = h\sigma\tau(t - \theta)$ , indicando  $h$  un fattore di proporzionalità detto *coefficiente di conducibilità esterna*; questo coefficiente è definito dalla quantità di calore persa dall'unità di superficie nell'unità di tempo, quando l'eccesso  $t - \theta = 1^\circ$ . Se contiamo le temperature a partire dalla temperatura dell'ambiente, dobbiamo porre  $\theta = 0$  e abbiamo allora

$$q = h\sigma\tau t \quad (7.12)$$

Va ricordato che questa formula cessa di essere applicabile, per  $t > 5^\circ$ , quando si ammette che  $h$  è una grandezza indipendente da  $t$ . Tenendo conto della formula (7) e della dimensione di  $\sigma$ , che è uguale a  $L^2$ , si ottiene

$$[h] = \left[ \frac{q}{t\sigma\tau} \right] = \frac{M}{L^2 T} \quad (7.13)$$

Le formule (8) e (12) danno la dimensione del rapporto  $h : k$

$$\left[ \frac{h}{k} \right] = \frac{1}{L} = L^{-1} \quad (7.14)$$

Quando lo stato termico è stazionario, la grandezza  $q$  determinata dalle formule (10) e (11) è indipendente dal tempo  $\tau$ . La quantità di calore  $Q$ , che fluisce nell'unità di tempo attraverso l'unità di superficie, è detta *flusso termico*; abbiamo all'interno del corpo

$$Q = \frac{q}{\sigma\tau} = -k \frac{dt}{dx}$$

e alla sua superficie

$$Q = \frac{q}{\sigma\tau} = ht$$

Quando lo stato termico è variabile,  $q$  è una funzione del tempo  $\tau$ . In un intervallo di tempo molto piccolo  $\Delta\tau$ , fluiscono, all'interno del corpo e attraverso la sua superficie, le quantità di calore

$$\Delta q = -k\sigma \frac{dt}{dx} \Delta\tau \quad \Delta q = h\sigma\tau \Delta\tau$$

Il flusso calorico medio nel tempo  $\Delta\tau$  è  $Q = \frac{1}{\sigma} \frac{\Delta q}{\Delta\tau}$ . Il valore limite di questa grandezza, quando  $\Delta t$  è infinitamente piccolo, è detto *flusso termico istantaneo*  $\tau$ , e si ha

$$Q = \frac{1}{\sigma} \frac{dq}{dt} \quad (7.15)$$

all'interno del corpo

$$Q = \frac{1}{\sigma} \frac{dq}{d\tau} = -k \frac{dt}{dx} \quad (7.16)$$

e alla sua superficie

$$Q = \frac{1}{\sigma} \frac{dq}{d\tau} = ht \quad (7.17)$$

Il flusso calorico all'interno del corpo è proporzionale alla caduta di temperatura; sulla superficie del corpo, è proporzionale alla temperatura su questa superficie, essendo la temperatura ambiente uguale a zero. Abbiamo per  $dq$  all'interno del corpo:

$$dq = Q\sigma d\tau = -k\sigma \frac{dt}{dx} d\tau$$

alla superficie del corpo

$$dq = Q\sigma d\tau = h\sigma t d\tau \quad (7.18)$$

Su un elemento  $\sigma$  della superficie di contatto di due corpi differenti, i cui coefficienti di conducibilità termica sono rispettivamente  $k_1, k_2$ , si deve avere

$$k_1 \frac{dt_1}{dx} = k_2 \frac{dt_2}{dx} \quad (7.19)$$

essendo  $x$  la direzione della normale a  $\sigma$  e  $t_1, t_2$  le rispettive temperature dei due corpi, che sono funzioni di  $x$ ; questa uguaglianza dice che sulla superficie  $\sigma$  non si produce in modo permanente né accumulo né perdita di calore. Parleremo più avanti dell'interessante questione se, alla superficie di separazione, le due temperature  $t_1, t_2$  sono uguali, o se è possibile ammettere un *improvviso salto di temperatura* su tale superficie.

In un corpo isotropo, dove  $k$  ha lo stesso valore in tutte le direzioni, il flusso di calore in un punto ha la direzione della normale  $n$  alla superficie isoterma  $t = cost$ , che passa per il punto considerato. Siano infatti  $q_x, q_y, q_z$  flussi di calore riferiti all'unità di tempo, nelle direzioni  $x, y, z$ ; per definizione, il flusso calorico  $q$  in un punto per grandezza

$$q = \sqrt{q_x^2 + q_y^2 + q_z^2} \quad (7.20)$$

e per direzione la diagonale del parallelepipedo costruito su  $q_x, q_y, q_z$ . La formula (17) dà

$$q = -k\tau \sqrt{\left(\frac{\partial t}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial t}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial t}{\partial z}\right)^2} \quad (7.21)$$

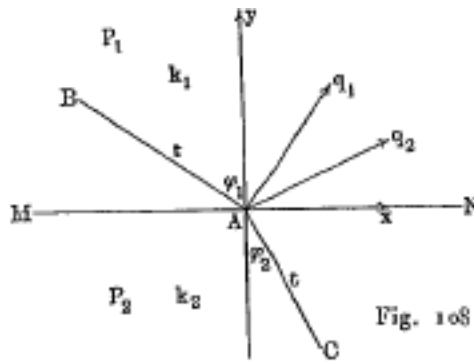
Poiché i parallelepipedi costruiti su  $q_x, q_y, q_z$  e su  $\frac{\partial t}{\partial x}, \frac{\partial t}{\partial y}, \frac{\partial t}{\partial z}$  sono simili tra loro, il vettore  $q$  deve essere normale alla superficie  $t = cost$ .

Per valutare il flusso di calore attraverso un elemento  $\sigma$  di orientazione qualsiasi, basta considerare un tetraedro infinitamente piccolo costruito su questo elemento e avente tre spigoli rispettivamente paralleli agli assi. Se  $l, m, n$  sono i coseni direttori della normale all'elemento  $\sigma$ , le aree delle altre tre facce saranno rispettivamente  $l\sigma, m\sigma, n\sigma$ ; la somma algebrica dei flussi termici attraverso le quattro facce del tetraedro essendo nulla, il flusso di calore  $q$  attraverso l'elemento a sarà

$$q = -k\tau \left( l \frac{\partial t}{\partial x} + m \frac{\partial t}{\partial y} + n \frac{\partial t}{\partial z} \right) = -k\tau \frac{\partial t}{\partial n} \quad (7.22)$$

Prendendo per  $l, m, n$  i coseni direttori della superficie  $t = cost$ , la formula (18,d) dà la (18,c).

Quando il corpo ha la forma di uno strato molto sottile, ad esempio di una lamina piana, può succedere che la propagazione del calore avvenga solo lungo due dimensioni, cioè parallelamente alle due facce della lamina piana. Si può porre, in questo caso,  $t = f(x, y)$ , essendo le facce della lamina parallele al piano  $x, y$ . Invece di superfici isoterme, ora abbiamo *linee isoterme* o semplicemente delle *isoterme*. In una piastra isotropa, il flusso di calore in un punto è normale a queste isoterme.



Il caso, in cui la lama contiene diverse regioni eterogenee adiacenti, è di grande interesse. C'è allora una rifrazione delle isoterme alla linea di separazione di due diverse regioni. Sia  $MN$  (fig. 108) la linea di separazione di due regioni  $P_1, P_2$  della lamina, alle quali corrispondono rispettivamente i coefficienti  $k_1, k_2$  e sia  $BAC$  una isoterma  $t = cost$ . Prendiamo come asse  $x$  la linea di separazione  $MN$ , essendo l'asse  $y$  normale a  $MN$ . Siano  $\varphi_1, \varphi_2$  gli angoli formati dall'isoterma  $BAC$  nel punto  $A$  con la normale  $Ay$  alla linea di separazione  $MN$ . Indicheremo i flussi termici nelle regioni  $P_1$  e  $P_2$  nelle vicinanze del punto con  $q_1, q_2$ ; conformemente alla (18,b), avremo

$$q_1 = \sqrt{q_{1,x}^2 + q_{1,y}^2} \quad q_2 = \sqrt{q_{2,x}^2 + q_{2,y}^2}$$

dove

$$\begin{cases} q_{1,x} = -k_1 \sigma \left( \frac{\partial t}{\partial x} \right)_1 \\ q_{2,x} = -k_2 \sigma \left( \frac{\partial t}{\partial x} \right)_2 \end{cases} \quad \begin{cases} q_{1,y} = -k_1 \sigma \left( \frac{\partial t}{\partial y} \right)_1 \\ q_{2,y} = -k_2 \sigma \left( \frac{\partial t}{\partial y} \right)_2 \end{cases} \quad (7.23)$$

indicando gli indici che riguardano le parentesi a quale regione  $P_1$  o  $P_2$  della lamina appartiene il punto vicino ad  $A$  che si sta considerando. Poiché le temperature sono le stesse su entrambi i lati della linea  $MN$ , abbiamo

$$\left( \frac{\partial t}{\partial x} \right)_1 = \left( \frac{\partial t}{\partial x} \right)_2 \quad (7.24)$$

L'uguaglianza (18,a) dà ora

$$k_1 \left( \frac{\partial t}{\partial y} \right)_1 = k_2 \left( \frac{\partial t}{\partial y} \right)_2 \quad (7.25)$$

Poiché  $q_1$  è perpendicolare ad AB e  $q_2$  ad AC, abbiamo, si veda la (18,e)

$$\tan \varphi_1 = \frac{q_{1,y}}{q_{1,x}} = \frac{\left( \frac{\partial t}{\partial y} \right)_1}{\left( \frac{\partial t}{\partial x} \right)_1}$$

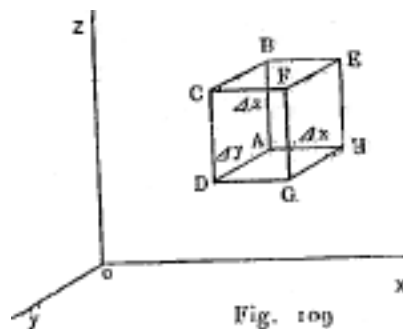
$$\tan \varphi_2 = \frac{q_{2,y}}{q_{2,x}} = \frac{\left( \frac{\partial t}{\partial y} \right)_2}{\left( \frac{\partial t}{\partial x} \right)_2}$$

Le uguaglianze (18,f), (18,g) danno

$$\frac{\tan \varphi_1}{\tan \varphi_2} = \frac{k_2}{k_1} = \text{cost} \quad (7.26)$$

Questa interessante formula determina la *legge di rifrazione delle isoterme* alla linea di separazione di due diverse regioni di una lamina.

Stabiliremo ora l'equazione, a cui, all'interno di un corpo isotropo, deve soddisfare la temperatura  $t$ , che è funzione delle quattro grandezze  $x, y, z, \tau$ , se lo stato termico è variabile; si veda (3), e una funzione delle tre grandezze  $x, y, z$ , se questo stato è stazionario.



Siano  $x, y, z$  le coordinate del punto A (fig. 109), la cui temperatura è  $i$ ; tracciamo parallelamente agli assi coordinati segmenti rettilinei infinitamente piccoli  $AH = \Delta x$ ,  $AD = \Delta y$ ,  $AB = \Delta z$  e costruiamo su di essi il parallelepipedo ABCDEFGH. Determiniamo ora l'eccesso  $w$  del calore, che penetra in questo parallelepipedo nel tempo  $\Delta \tau$ , sul calore che ne esce contemporaneamente. Per ABCD, penetra la quantità di calore

$$q_x = -k \Delta \tau \left( \frac{\partial t}{\partial x} \right)_x \Delta y \Delta z$$

L'indice  $x$  ricorda che  $q$  e  $\frac{\partial t}{\partial x}$  si riferiscono alla faccia del parallelepipedo la cui coordinata  $x$  è uguale alla coordinata del punto A; invece di  $\sigma$ , abbiamo scritto  $ABCD = \Delta y \Delta z$ . Dalla faccia opposta EFGH fluisce la quantità di calore

$$q_{x+\Delta x} = k \Delta \tau \left( \frac{\partial t}{\partial x} \right)_{x+\Delta x} \Delta y \Delta z$$

Qui la grandezza  $\frac{\partial t}{\partial x}$  è cambiata; essa si deduce dalla precedente, sostituendo  $x$  con  $x + \Delta x$ . Dalla formula di Taylor, abbiamo, trascurando gli infinitamente piccolo di ordine superiore

$$\left( \frac{\partial t}{\partial x} \right)_{x+\Delta x} = \left( \frac{\partial t}{\partial x} \right)_x + \frac{\partial^2 t}{\partial x^2} \Delta x$$

Abbiamo così:

$$q_{x+\Delta x} = -k\Delta\tau \left[ \left( \frac{\partial t}{\partial x} \right)_x + \frac{\partial^2 t}{\partial x^2} \Delta x \right] \Delta y \Delta z$$

Sottraendo  $q_x$ , si ottiene una parte della quantità di calore cercata  $w$  che rimane nel parallelepipedo:

$$q_x - q_{x+\Delta x} = k \frac{\partial^2 t}{\partial x^2} \Delta x \Delta y \Delta z \Delta\tau$$

Si determinano in modo analogo le altre due parti della stessa grandezza cercata  $w$ , considerando le quantità di calore  $q_y, q_z$  che entrano per ABEH e AHGD, e le quantità di calore  $q_{y+\Delta y}$  e  $q_{z+\Delta z}$  che escono da CFGD e CFED. Si ottiene così:

$$\begin{aligned} q_y - q_{y+\Delta y} &= k \frac{\partial^2 t}{\partial y^2} \Delta x \Delta y \Delta z \Delta\tau \\ q_z - q_{z+\Delta z} &= k \frac{\partial^2 t}{\partial z^2} \Delta x \Delta y \Delta z \Delta\tau \end{aligned}$$

Sommando queste tre quantità, si ottiene:

$$w = k \left( \frac{\partial^2 t}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 t}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 t}{\partial z^2} \right) \Delta x \Delta y \Delta z \Delta\tau$$

La massa del parallelepipedo è  $\mu = \rho \Delta x \Delta y \Delta z$ ; la quantità di calore  $w$  che rimane in questa massa produce l'incremento di temperatura  $\Delta t$ , e si ha  $w = c\mu \Delta t$ , dove  $c$  indica la capacità termica della sostanza. Se si sostituisce  $\mu$  con il suo valore e si confronta quest'ultimo valore di  $w$  al precedente, si ottiene

$$k \left( \frac{\partial^2 t}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 t}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 t}{\partial z^2} \right) \Delta x \Delta y \Delta z \Delta\tau = c\rho \frac{\partial t}{\partial \tau} \Delta x \Delta y \Delta z \Delta\tau$$

Dividendo per  $c\rho \Delta x \Delta y \Delta z \Delta\tau$  e passando al limite, considerando  $\Delta\tau$  come infinitamente piccolo (la proporzionalità tra  $\Delta q$  e l'intervallo di tempo  $\Delta\tau$  è tanto più vicina quanto  $\Delta\tau$  è più piccolo, si trova

$$\begin{cases} a^2 \left( \frac{\partial^2 t}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 t}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 t}{\partial z^2} \right) = \frac{\partial t}{\partial \tau} \\ a^2 = \frac{k}{\rho c} \end{cases} \quad (7.27)$$

Nel caso dello stato termico stazionario, dove  $t$  è indipendente da  $\tau$ , si ottiene la celebre equazione che porta il nome di Laplace

$$\frac{\partial^2 t}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 t}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 t}{\partial z^2} = 0 \quad (7.28)$$

### 3. Soluzioni di alcuni semplici problemi della teoria della conduzione del calore

Nella teoria della conduzione del calore si possono proporre due diversi problemi.

Se si dà la distribuzione delle temperature in un dato momento, ci si può proporre di trovare quale sia la distribuzione dopo un tempo qualunque. Si tratta allora di trovare una funzione  $t(\tau, x, y, z)$  che, per tutti i punti interni al corpo e per tutti i valori di tempo, soddisfi l'equazione (19), tale che, per tutti i punti della superficie del corpo, si abbia per la (11) e la (18,d)

$$Ht + \frac{\partial t}{\partial n} = 0 \quad H = \frac{h}{k} \quad (7.29)$$

e che, all'origine del tempo si riduca a una funzione data  $\varphi(x, y, z)$ .

Se si ammette che in un certo momento la temperatura non varia più, cioè che è stabilito l'equilibrio termico, ci si può proporre di scoprire qual è la distribuzione delle temperature



stazionarie. La funzione  $t$ , che quindi dipende solo da  $x, y, z$ , deve soddisfare l'equazione (20) all'interno del corpo e la condizione (21) sulla superficie. Si può supporre come caso limite  $H = 0$ ; si avrà  $\frac{\partial t}{\partial n} = 0$ , e si esprimerà così che la superficie del corpo è impermeabile al calore. Un altro caso limite è quello in cui  $H$  è infinito; si avrà alla superficie  $t = 0$ , ed è ciò che accade, ad esempio, quando il corpo è immerso in un liquido la cui temperatura è assunta come zero della scala termometrica.

Fourier e Poisson hanno dato la soluzione del problema delle temperature variabili o stazionarie nei casi più comuni. Considereremo qui solo i casi in cui la forma del corpo rende la questione particolarmente semplice; nel paragrafo successivo indicheremo come la ricerca di H. Poincaré permette di affrontare il problema in tutta la sua generalità.

I. CALCOLO DELLO STATO TERMICO COSTANTE DI UNA PARETE. - Si assegni un muro o una lastra (fig. 110), delimitata da due facce piane parallele AB e CD di estensione indefinita; sia  $d$  lo spessore. Le temperature  $t_1$  e  $t_2$  delle facce AB e CD sono mantenute invariate per un tempo lungo, e si ha  $t_1 > t_2$ . Si tratta di determinare lo stato termico lo stato termico stazionario del muro, cioè la temperatura  $t$  di un punto qualunque all'interno, in funzione delle coordinate di questo punto.

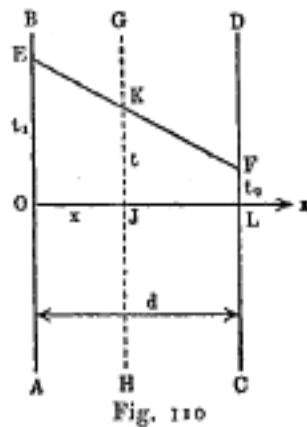


Fig. 110

Prendiamo come origine delle coordinate il punto O nel piano AB e tracciamo l'asse  $x$  perpendicolare alle facce AB e CD. Poiché la parete ha estensione indefinita e la temperatura è la stessa in tutti i punti di ciascuna delle due facce, è chiaro che anche i punti posti su un piano parallelo ad AB e CD, ad esempio su GH, hanno la stessa temperatura, cioè che le superfici isoterme sono i piani paralleli alle facce del muro. Ne segue che  $t$  è indipendente da  $y$  e da  $z$  e che si ha semplicemente  $t = f(x)$ . L'equazione (20) diviene

$$\frac{d^2 t}{dx^2} = 0$$

e si ha

$$\frac{dt}{dx} = B \quad t = A + Bx \quad (7.30)$$

Essendo  $A$  e  $B$  due costanti, che devono essere determinate dalle condizioni  $t = t_1$ , per  $x = 0$  e  $t = t_2$  per  $x = d$ ; si ha quindi

$$t_1 = A \quad t_2 = A + Bd = t_1 + Bd$$

da cui  $A = t_1$  e  $B = \frac{t_2 - t_1}{d} = -\frac{t_1 - t_2}{d}$ . Otteniamo finalmente

$$t = t_1 - \frac{t_1 - t_2}{d}x \quad (7.31)$$

e troviamo, per la caduta di temperatura lungo la direzione  $x$ ,

$$-\frac{dt}{dx} = -B = \frac{t_1 - t_2}{d} \quad (7.32)$$

La temperatura è una funzione lineare di  $x$ ; la caduta è ovunque la stessa nel muro. Si noti che la soluzione ottenuta in definitiva traduce solo la nostra ipotesi fondamentale della proporzionalità tra la quantità di calore  $q$  che attraversa un elemento di superficie  $\sigma$  perpendicolare a  $Ox$  e la caduta di temperatura. Poiché il calore fluisce ovunque da AB a CD nella direzione  $Ox$  senza variare quantitativamente, è ovvio che otteniamo lo stesso flusso  $q$ , ovunque l'elemento di superficie  $\sigma$  sia perpendicolare a  $Ox$ . Ma, se  $q = \text{cost}$ , la caduta deve essere costante e possiamo scrivere direttamente  $\frac{dt}{dx} = \text{cost}$ .

Se si assume  $OE = t_1$  e  $LF = t_2$ , la retta EF rappresenta la legge di variazione della temperatura all'interno del muro; la temperatura di un punto qualunque nel piano GH è  $t = JK$ .

La formula (22) si riferisce al caso in cui  $k$  è indipendente da  $t$ . Il problema del muro è assai facile da trattare, quando  $k = \varphi(t)$ . Dobbiamo avere ancora  $q = \text{cost}$ , cioè  $q$  indipendente da  $x$ ; ma allora (10) dà  $k \frac{dt}{dx} = B$  o  $\varphi(t) \frac{dt}{dx} = B$ , con  $B$  costante; si può pertanto calcolare facilmente  $t = f(x)$ . Poniamo per esempio:

$$k = k_0 (1 + \alpha t) \quad (7.33)$$

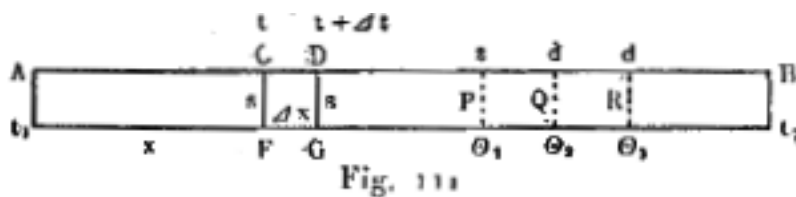
dove  $k_0$  rappresenta il valore della grandezza  $k$  per  $t = 0$ ; abbiamo

$$k_0 (1 + \alpha t) \frac{dt}{dx} = B \quad k_0 (1 + \alpha t) dt = B dx \quad k_0 \int (1 + \alpha t) dt = B \int dx + A$$

essendo  $A$  una costante; infine, troviamo

$$k_0 \left( t + \frac{1}{2} \alpha t^2 \right) = A + Bx \quad (7.34)$$

e le quantità  $A$  e  $B$ ; sono determinano come prima. La formula ottenuta mostra che, nel caso in cui si applichi la formula (24), la retta EF (fig. 110) è sostituita da un arco di parabola passante per i punti E ed F.



II. CALCOLO DELLO STATO CALORIFICO STAZIONARIO DI UN'ASTA SOTTILE. - Si consideri un'asta omogenea AB (fig. 111), la cui sezione ha per area  $s$  e per perimetro  $p$ , la cui lunghezza è  $l$  e i cui coefficienti di conducibilità interna ed esterna sono rispettivamente  $k$  e  $h$ . Le estremità A e B sono mantenute a temperature  $t_1, t_2$ , contate a partire dalla temperatura ambiente. Si tratta di trovare la distribuzione stazionaria delle temperature nell'asta, supponendo che la sezione  $s$  sia sufficientemente piccola in modo che la temperatura  $t$  sia uniforme in questa sezione, cioè supponendo che  $t = F(x)$ , dove  $x$  è la distanza dalla sezione  $s$  all'estremità A.

Consideriamo due sezioni infinitamente vicine CF e DG e supponiamo che la quantità di calore  $q_1$  che penetra da CF nella porzione GDFG dell'asta sia uguale alla quantità di calore  $q_2$  che fuoriesce da DG, più la quantità di calore  $q_3$  persa dalla superficie laterale  $\sigma$  dello stesso segmento; abbiamo allora  $q_1 = q_2 + q_3$ . Attraverso CF penetra la quantità  $q_1 = -k s \tau \left( \frac{dt}{dx} \right)_x$ ,

dove l'indice  $x$  indica nuovamente che la caduta  $-\frac{dt}{dx}$  è presa per la sezione la cui distanza da A è  $x$ . Dalla sezione DG fluisce la quantità di calore

$$q_2 = -ks\tau \left( \frac{dt}{dx} \right)_{x+\Delta x} = -ks\tau \left( \frac{dt}{dx} \right)_x - ks\tau \frac{d^2t}{dx^2} \Delta x$$

trascurando i termini di ordine superiore. Dalla superficie laterale fuoriesce la quantità di calore  $q_3 = h\sigma t\tau$ ; ma si ha  $\sigma = p\Delta x$  e quindi

$$q_3 = hpt\tau\Delta x$$

Se si portano nell'uguaglianza  $q_1 = q_2 + q_3$  i valori trovati per  $q_1, q_2, q_3$ , si ottiene dopo aver diviso per  $ks\tau\Delta x$

$$\frac{d^2t}{dx^2} = \frac{hp}{ks}t \quad (7.35)$$

La funzione  $t = F(x)$  cercata deve soddisfare a questa equazione all'interno dell'asta. Introduciamo la notazione

$$a^2 = \frac{hp}{ks} \quad (7.36)$$

Per un'asta cilindrica circolare, la cui sezione ha raggio  $R$ , abbiamo  $s = \pi R^2$ ,  $p = 2\pi R$ , e quindi

$$a^2 = \frac{2h}{kR} \quad (7.37)$$

La dimensione della grandezza  $h/k$  è  $L^{-1}$ ; il perimetro  $p$  ha dimensione  $L$ , l'area  $s$  ha dimensione  $L^2$ , di conseguenza, la dimensione della grandezza  $a^2$  è

$$[a^2] = \frac{1}{L^2} \quad (7.38)$$

Scriviamo l'equazione (26) nella forma

$$\frac{d^2t}{dx^2} = a^2t \quad (7.39)$$

A una tale equazione lineare a coefficienti costanti soddisfa una funzione della forma  $t = e^{\alpha x}$ . Se si porta questa funzione nella (30) e si divide ogni membri per  $e^{\alpha x}$ , si trova  $\alpha^2 = a^2$ . Se ne deducono due valori per  $\alpha$ :

$$\alpha_1 = -a = -\sqrt{\frac{hp}{ks}} \quad \alpha_2 = +a = +\sqrt{\frac{hp}{ks}}$$

L'integrale generale dell'equazione (30) è

$$t = Ae^{-\alpha x} + Be^{\alpha x} \quad (7.40)$$

dove

$$t = Ae^{-\sqrt{\frac{hp}{ks}}x} + Be^{\sqrt{\frac{hp}{ks}}x} \quad (7.41)$$

essendo  $A$  e  $B$  delle costanti, il cui valore è determinato dalla condizione che  $t = t_1$  per  $x = 0$  e  $t = t_2$  per  $x = l$ , ciò che dà

$$\begin{cases} t_1 = A + B \\ t_2 = Ae^{-at} + Be^{at} \end{cases} \quad (7.42)$$

Portando nella (31) i valori di  $A$  e  $B$  dedotti da queste relazioni, si ottiene finalmente la soluzione del problema posto. La formula (29) mostra che la quantità  $ax$  è di dimensione zero,

come deve essere, poiché tale grandezza entra come esponente, cioè si presenta come un numero astratto.

Per un'asta molto lunga, di cui un'estremità è mantenuta alla temperatura  $t_0$ , l'altra estremità essendo sufficientemente lontana in modo che la sua temperatura rimanga costantemente uguale alla temperatura zero dell'ambiente, la formula si semplifica. Dobbiamo teoricamente porre  $t = 0$  per  $x = \infty$ ; ma  $e^{ax}$  aumenta indefinitamente quando  $x$  tende all'infinito e di conseguenza dobbiamo porre  $B = 0$ . Si ha inoltre  $t = t_0$  per  $x = 0$ ; ciò dà  $A = t_0$  di modo che finalmente

$$t = t_0 e^{-\sqrt{\frac{hp}{ks}} x} \quad (7.43)$$

Mostriamo ora come si determinano  $A$  e  $B$  nella (31), quando l'estremità  $x = 0$  mantenuta alla temperatura  $t_0$ , la temperatura dell'estremità  $x = l$  rimane non prescritta nell'ambiente e prende un certo valore sconosciuto  $t_1$ . La prima condizione dà

$$A + B = t_0 \quad (7.44)$$

La quantità di calore, che giunge all'estremità  $x = l$  dell'asta, è  $-ks \left( \frac{dt}{dx} \right)_l \tau$ ; essa deve essere uguale alla quantità persa dalla base  $s$ , di modo che si ha

$$-ks \left( \frac{dt}{dx} \right)_l \tau = h s \tau t_l$$

o

$$-k \left( \frac{dt}{dx} \right)_l = h t_l \quad (7.45)$$

La formula (31) dà

$$t_l = A e^{-at} + B e^{at} \quad \left( \frac{dt}{dx} \right)_l = -a A e^{-at} + a B e^{at}$$

Portando questi due valori nella (35), si ha

$$A (ak - h) e^{-at} - B (ak + h) e^{at} = 0 \quad (7.46)$$

Le relazioni (34) e (36) permettono di determinare le incognite  $A$  e  $B$ .

Dimosteremo ora un importante teorema sulle temperature di tre sezioni equidistanti. Siano  $\Theta_1, \Theta_2, \Theta_3$  le temperature di tre sezioni P, Q e R. (fig. 111), le cui distanze dall'estremità  $A$  sono rispettivamente  $z, z + d, z + 2d$ . Abbiamo, per la formula (31),

$$\Theta_1 = A e^{-az} + B e^{az} \quad \Theta_2 = A e^{-a(z+d)} + B e^{a(z+d)} \quad \Theta_3 = A e^{-a(z+2d)} + B e^{a(z+2d)}$$

Se ne deduce

$$\begin{aligned} \frac{\Theta_1 + \Theta_3}{\Theta_2} &= \frac{A e^{-az} (1 + e^{-2ad}) + B e^{az} (1 + e^{2ad})}{A e^{-a(z+d)} + B e^{a(z+d)}} = \\ &= \frac{A e^{-a(z+d)} (e^{ad} + e^{-ad}) + B e^{a(z+d)} (e^{-ad} + e^{ad})}{A e^{-a(z+d)} + B e^{a(z+d)}} = e^{ad} + e^{-ad} \end{aligned}$$

La grandezza  $z$  così come i coefficienti  $A$  e  $B$  scompaiono. Ne consegue che la frazione  $\Theta_1, \Theta_3 / \Theta_2$  dipende per l'asta data solo dalle sue proprietà fisiche ( $k$  e  $h$ ), dai parametri geometrici della sua sezione ( $s$  e  $p$ ) e dalla distanza  $d$  alla quale si trovano l'una dall'altra le tre sezioni; *questa frazione non dipende né dalla lunghezza  $l$  dell'asta, né dalle temperature  $t_1, t_2$  delle sue estremità, né dalla regione in cui si trovano le tre sezioni*. Se quindi si prendono tra altre sezioni alle stesse distanze l'una dall'altra e se le loro temperature sono  $\Theta_4, \Theta_5, \Theta_6$  o  $\Theta_7, \Theta_8, \Theta_9$ , ecc, si avrà

$$\frac{\Theta_1 + \Theta_3}{\Theta_2} = \frac{\Theta_4 + \Theta_6}{\Theta_5} = \frac{\Theta_7 + \Theta_9}{\Theta_8} = \dots = e^{ad} + e^{-ad} = 2n \quad (7.47)$$

essendo  $n$  una costante. L'uguaglianza

$$2n = e^{ad} + e^{-ad} \quad (7.48)$$

dà

$$e^{2ad} - 2ne^{ad} + 1 = 0 \quad e^{ad} = n \pm \sqrt{n^2 - 1} \quad (7.49)$$

Le due radici possiedono valori reciproci, poiché  $(n - \sqrt{n^2 - 1})^{-1} = n + \sqrt{n^2 - 1}$ ; essendo una delle radici  $e^{ad}$ , l'altra è  $e^{-ad}$ ; l'equazione (38,a) mostra infatti che  $e^{ad}$  e  $e^{-ad}$  soddisfano a questa stessa equazione. Si ha evidentemente  $e^{ad} > 1$ ; di conseguenza

$$e^{ad} = n + \sqrt{n^2 - 1} \quad (7.50)$$

La curva, che rappresenta la relazione  $t = f(x)$ , convessa verso l'asse  $x$ ; ne risulta che  $\Theta_2 < \Theta_1 + \Theta_3/20$  che  $\Theta_1 + \Theta_3/\Theta_2$  è maggiore di 2. si ha quindi  $n > 1$  e le radici non possono essere immaginarie.

III. CALCOLO DELLO STATO TERMICO STAZIONARIO DI UNO STRATO SFERICO. - Uno strato, delimitato dalle superfici sferiche concentriche  $S_1, S_2$  (fig. 112) di raggi  $r_1, r_2$ , ha il coefficiente di conducibilità termica  $k$ . Le superfici  $S_1, S_2$  mantenute rispettivamente a temperature costanti  $t_1, t_2$ , si tratta di trovare lo stato stazionario dello strato sferico, cioè la temperatura  $t$  in un punto interno qualsiasi. Prendiamo le coordinate polari  $r, \varphi, \psi$  e l'origine nel centro C. Per ragioni di simmetria è ovvio che  $t$  è funzione della sola variabile  $r$  e che le superfici isoterme sono superfici sferiche concentriche aventi il loro centro comune in C. Quindi abbiamo  $t = f(r)$ , e cercheremo l'equazione a cui deve soddisfare questa funzione all'interno dello strato.

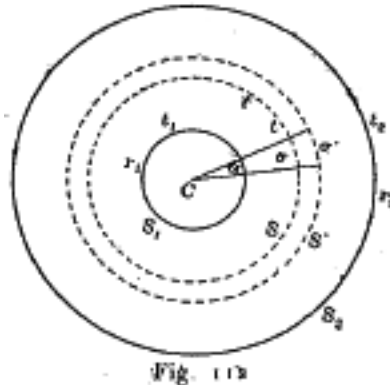


Fig. 112

Tracciamo due superfici sferiche infinitamente vicine  $S$  e  $S'$  all'interno di questo strato e siano  $r$  il raggio di  $S$ ,  $t$  la sua temperatura. Consideriamo sulla superficie  $S$  l'elemento  $\sigma$ , che è uguale a  $r^2 \sin \varphi d\varphi d\psi$  e sia  $\sigma'$  l'elemento della superficie  $S'$  tagliato da essa dall'angolo solido  $\alpha$  di vertice C appoggiandosi su  $\sigma$ ; si ha  $\sigma' = (r + \Delta r)^2 \sin \varphi d\varphi d\psi$ , o  $\sigma' = (r^2 + 2r\Delta r) \sin \varphi d\varphi d\psi$ , trascurando il quadrato di  $\Delta r$ . L'angolo solido  $\alpha$  taglia, nello strato sferico compreso tra  $S$  ed  $S'$ , un elemento di volume, attraverso la cui superficie laterale non scorre alcun calore, essendo nulla la caduta di temperatura in una qualsiasi direzione perpendicolare al raggio  $r$ ; il calore viene trasmesso solo lungo la direzione del raggio. È chiaro pertanto che la quantità di calore  $q_r$ , passante per  $\sigma$  è uguale alla quantità  $q_{r+\Delta r}$  che fluisce per  $\sigma'$ . Abbiamo

$$q_r = -k\sigma\tau \left( \frac{dt}{dr} \right)_r = -k\sigma\tau \sin \varphi d\varphi d\psi \left( \frac{dt}{dr} \right)_r$$

Analogamente si ha

$$q_{r+\Delta r} = -k\sigma'\tau \left( \frac{dt}{dr} \right)_{r+\Delta r}$$

Sostituiamo a  $\sigma'$  il suo valore  $(r^2 + 2r\Delta r) \sin \varphi d\varphi d\psi$  e a  $\left(\frac{dt}{dr}\right)_{r+\Delta r}$  l'espressione approssimata  $\left(\frac{dt}{dr}\right)_r + \left(\frac{d^2t}{dr^2}\right)_r \Delta r$ ; viene

$$q_{r+\Delta r} = - (r^2 + 2r\Delta r) \sin \varphi d\varphi d\psi \left[ \left(\frac{dt}{dr}\right)_r + \left(\frac{d^2t}{dr^2}\right)_r \Delta r \right] k\tau$$

Trascurando gli infinitamente piccoli di ordine superiore, si può scrivere

$$q_{r+\Delta r} = -k\tau \sin \varphi d\varphi d\psi \left[ r^2 \left(\frac{dt}{dr}\right)_r + 2r \left(\frac{d^2t}{dr^2}\right)_r \Delta r + r^2 \frac{d^2t}{dr^2} \Delta r \right]$$

Se si uguaglia  $q_r$  e  $q_{r+\Delta r}$  e si divide per  $-k\tau r^2 \sin \varphi d\varphi d\psi$ , si ottiene

$$\frac{d^2t}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dt}{dr} = 0 \quad (7.51)$$

è l'equazione alla quale deve soddisfare la funzione  $t = f(r)$  all'interno dello strato. Osserviamo che si può dedurre la (40) dalla (20) con una semplice trasformazione, ponendo  $t = f(r)$ , dove  $r^2 = x^2 + y^2 + z^2$ .

Per risolvere l'equazione (40), poniamo  $\frac{dt}{dr} = \zeta$ ; si ottiene allora

$$\frac{d\zeta}{dr} + 2\frac{\zeta}{r} = 0 \quad \text{o} \quad \frac{d\zeta}{\zeta} + 2\frac{dr}{r} = 0$$

e di conseguenza

$$\int \frac{d\zeta}{\zeta} + 2 \int \frac{dr}{r} = C$$

essendo  $C$  una costante. Si ha quindi  $\log \zeta + 2 \log r = \log \zeta r^2 = C$  e pertanto  $\zeta r^2 = -B$ , dove

$$\zeta = \frac{dt}{dr} = -\frac{B}{r^2} \quad (7.52)$$

essendo  $B$  una costante. ciò dà

$$t = -B \int \frac{dr}{r^2} + A = A + \frac{B}{r} \quad (7.53)$$

essendo  $A$  una nuova costante. La legge di dipendenza tra la temperatura  $t$  e la variabile indipendente  $r$  è trovata all'interno dello strato.

Le costanti  $A$  e  $B$  si determinano dalle condizioni  $t = t_1$  per  $r = r_1$  e  $t = t_2$  per  $r = r_2$ : si ha  $t_1 = A + \frac{B}{r_1}$ ,  $t_2 = A + \frac{B}{r_2}$ , da cui si deducono i valori di  $A$  e  $B$ . Portando questi valori nella (42), si ottiene infine

$$t = \frac{r_2 t_2 - r_1 t_1}{r_2 - r_1} + \frac{r_1 r_2 (t_1 - t_2)}{r_2 - r_1} \cdot \frac{1}{r} \quad (7.54)$$

Determiniamo ora la quantità totale di calore  $Q$ , che attraversa nell'unità di tempo la superficie  $S$ ; si ha evidentemente

$$Q = -kS \frac{dt}{dr} = -4\pi k r^2 \frac{dt}{dr}$$

Ma la caduta  $-\frac{dt}{dr} = \frac{r_1 r_2 (t_1 - t_2)}{r_2 - r_1} \cdot \frac{1}{r^2}$ , pertanto

$$Q = 4\pi k (t_1 - t_2) \frac{r_1 r_2}{r_2 - r_1} \quad (7.55)$$

Questa grandezza è indipendente dal raggio  $r$  della superficie  $S$ , come deve essere.

Osserviamo che il presente problema può essere risolto anche più semplicemente, partendo dal fatto evidente che  $Q$  non deve dipendere da  $r$ , cioè che la stessa quantità di calore deve attraversare successivamente tutte le superfici sferiche concentriche che si possono tracciare nello strato. È chiaro che, in questo caso, la quantità di calore  $q$ , che nel tempo  $\tau$  attraversa un determinato elemento  $\sigma$  di queste superfici sferiche, deve essere inversamente proporzionale a  $r^2$ . Ma  $q$  è proporzionale al prodotto di  $k$  per la caduta di temperatura; di conseguenza questo prodotto deve essere inversamente proporzionale a  $r^2$ , e si ha:

$$-k \frac{dr}{dt} = \frac{C}{r^2} \quad (7.56)$$

è l'equazione (41) dove  $C/k = B$ . Abbiamo anche ottenuto un'equazione più generale, poiché la (45) permette di studiare il caso in cui  $k$  dipende dalla temperatura, dove per esempio  $k = k_0(1 + \alpha t)$ ; abbiamo allora  $-k_0(1 + \alpha t) \frac{dr}{dt} = \frac{C}{r^2}$  equazione facilmente risolvibile.

IV. CALCOLO DELLO STATO TERMICO STAZIONARIO DI UNO STRATO CILINDRICO. - Uno strato cilindrico di lunghezza indefinita è delimitato da due superfici cilindriche circolari aventi lo stesso asse; siano  $r_1, r_2$  i rispettivi raggi delle sezioni trasversali circolari di queste superfici. La superficie interna ( $r_1$ ) e la superficie esterna ( $r_2$ ) sono mantenute alle temperature  $t_1, t_2$ ; si tratta di determinare lo stato termico costante dello strato. Se  $r$  è la distanza da un punto interno dello strato cilindrico all'asse di tale strato, è evidente che  $t = f(r)$ , cioè le superfici isoterme sono superfici cilindriche aventi per asse comune l'asse dello strato. Questo problema può, come il precedente, essere risolto in tre modi. Se si considera il calore che attraversa un elemento infinitesimo di volume dello strato cilindrico, limitato da due superfici cilindriche di raggi  $r$  e  $r + \Delta r$ , da due piani infinitamente vicini perpendicolari all'asse, e da due piani passanti per l'asse e formanti un angolo infinitamente piccolo, si arriva alla seguente equazione, che deve essere soddisfatta in qualsiasi punto all'interno dello strato,

$$\frac{d^2 t}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{dt}{dr} = 0 \quad (7.57)$$

Questa equazione può essere dedotta anche dalla (20), disponendo l'asse  $z$  lungo l'asse dello strato cilindrico e ponendo  $t = f(r)$ , dove  $7r^2 = x^2 + y^2$ . Ma si trova  $t$  più semplicemente partendo dal fatto evidente che la quantità di calore  $Q$ , che attraversa nell'unità di tempo una qualsiasi superficie cilindrica  $S$  di raggio  $r$  e lunghezza  $l$  e il cui asse coincide con l'asse dello strato cilindrico, è indipendente da  $r$ . L'area della superficie  $S$  è direttamente proporzionale a  $r$ ; di conseguenza la quantità di calore  $q$ , che fluisce nel tempo  $\tau$  attraverso un elemento dato  $\sigma$  della superficie  $S$ , è inversamente proporzionale a  $r$ . Ne segue che

$$-k \frac{dr}{dt} = \frac{C}{r} \quad (7.58)$$

dove  $C$  è una costante. Questa equazione si risolve facilmente quando  $k = k_0(1 + \alpha t)$ . Quando  $k$  è costante, la (46) si deduce direttamente dalla (47). Poniamo, in questo caso,  $\frac{C}{k} = B$ ; si ha allora  $\frac{dt}{dr} = -\frac{B}{r}$ , o

$$t = A - B \log r \quad (7.59)$$

Si determinano le costanti  $A, B$  mediante le uguaglianze

$$t_1 = A - B \log r_1 \quad t_2 = A - B \log r_2$$

e si ottiene infine

$$t = \frac{t_1 \log r_2 - t_2 \log r_1}{\log r_2 - \log r_1} - \frac{t_1 - t_2}{\log r_2 - \log r_1} \log r \quad (7.60)$$

La quantità di calore  $Q$ , che attraversa nell'unità di tempo la superficie  $S$  (si raggio  $r$  e lunghezza  $l$ ), è

$$Q = -kS \frac{dt}{dr} = -k2\pi r l \frac{dt}{dr} = 2\pi k r l \frac{t_1 - t_2}{\log r_2 - \log r_1} \cdot \frac{1}{r}$$

ossia

$$Q = \frac{2\pi k l}{\log \frac{r_2}{r_1}} (t_1 - t_2) \quad (7.61)$$

La variabile  $r$  è scomparsa, come doveva essere.

V. PENETRAZIONE DI ONDE TERMICHE ARMONICHE IN UN MEZZO OMOGENEO INDEFINITO LIMITATO DA UN PIANO. - Trattiamo ora un problema dove lo stato termico è variabile e che è di grande interesse nello studio delle temperature del globo terrestre.

Quando si studiano le diverse azioni del Sole su un dato luogo della Terra, è lecito, come hanno fatto Fourier e Poisson, assimilare la Terra ad un corpo indefinito limitato da un piano, e la cui temperatura varia solo con il tempo e la distanza  $x$  da questo piano.

Supponiamo che la temperatura  $t_0$  sia, alla superficie di un tale corpo, una funzione periodica del tempo  $\tau$ ; allora  $t_0$  è sviluppabile in una serie di seni e coseni e si può porre:

$$t_0 = \sum_i C_i \cos 2\pi \left( \frac{\tau}{T_i} + \varepsilon_i \right) \quad (7.62)$$

Basta inoltre calcolare la temperatura corrispondente a ogni termine di  $t_0$  e fare la somma di tutte queste temperature, per avere il valore di  $t$  corrispondente al valore completo di  $t_0$ . Considereremo quindi solo il caso in cui la temperatura superficiale è

$$t_0 = C \cos 2\pi \left( \frac{\tau}{T} + \varepsilon \right) \quad (7.63)$$

Ciò corrisponde ad una vibrazione armonica, essendo  $T$  la durata del periodo,  $\pm C$  le due temperature estreme tra le quali  $t_0$  oscilla. Si può chiamare  $C$  l'*ampiezza termica*. Ogni riscaldamento o ogni raffreddamento penetra nella direzione  $x$  all'interno del mezzo e le onde termiche devono propagarsi in questo mezzo seguendo questa direzione. La temperatura  $t$  alla profondità  $x$  è una funzione di  $x$  e del tempo  $\tau$ , che deve soddisfare l'equazione, si veda (19),

$$a^2 \frac{\partial^2 t}{\partial x^2} = \frac{\partial t}{\partial \tau} \quad (7.64)$$

e alla condizione  $t = t_0$  alla superficie  $x = 0$ . Poniamo, considerando  $A$  e  $B$  come funzioni di  $x$ ,

$$t = A \sin 2\pi \left( \frac{\tau}{T} + \varepsilon \right) + B \cos 2\pi \left( \frac{\tau}{T} + \varepsilon \right)$$

sostituendo nell'equazione (50,c), avremo:

$$a^2 \frac{d^2 B}{dx^2} - \frac{2\pi}{T} A = 0 \quad a^2 \frac{d^2 A}{dx^2} - \frac{2\pi}{T} B = 0 \quad (7.65)$$

e dobbiamo avere sulla superficie  $A = 0$  o,  $B = C$ . Gli integrali delle due equazioni (50,d) contengono quattro costanti arbitrarie, che si riducono a due, se si osserva che la soluzione non deve includere un fattore esponenziale crescente indefinitamente con  $x$ . Tenendo conto delle condizioni alla superficie, si trova infine che la funzione cercata  $t = f(x)$  ha la forma

$$t = C e^{-2\pi \frac{x}{\lambda}} \cos 2\pi \left( \frac{\tau}{T} + \varepsilon - \frac{x}{\lambda} \right) \quad (7.66)$$

dove

$$\lambda = 2\sqrt{\frac{\pi k T}{\rho c}} = 2a\sqrt{\pi T} \quad (7.67)$$



L'espressione (50,e) ha esattamente la stessa forma dell'equazione di un raggio luminoso, ma l'ampiezza diminuisce quando l'ascissa  $x$ , cioè la profondità, aumenta. Si può quindi parlare di uno smorzamento della vibrazione termica, con la differenza che lo smorzamento non avviene in un luogo determinato nel corso del tempo, ma che le vibrazioni si riducono penetrando più in profondità nel corpo, cioè al crescere di  $x$ .

La grandezza  $\lambda$  è la lunghezza di un'onda termica, in altre parole la distanza, misurata nella direzione  $x$ , tra due punti che si trovano nella stessa fase termica, cioè passano, ad esempio, simultaneamente dalla temperatura zero o dai massimi o minimi di temperatura corrispondente ai due punti. Ne consegue che il coseno rimane invariabile quando  $x$  varia di  $\pm n\lambda$ , dove  $n$  indica un intero. Si può anche dire che  $\lambda$  è la porzione dell'asse  $x$ , da cui avanza una fase termica durante un periodo  $T$ ; la lunghezza d'onda  $\lambda$  è, ad esempio, la profondità alla quale si trova un massimo di temperatura situato dapprima nel piano  $x = 0$ , nel momento in cui si stabilisce in quest'ultimo piano il massimo successivo.

La formula (50,f) ci dà questa interessante proposizione: *la lunghezza delle onde termiche è proporzionale alla radice quadrata della durata di un periodo termico.*

Durante il tempo  $T$ , l'onda termica si propaga della quantità  $\lambda$ ; si ha pertanto

$$v = \frac{\lambda}{T} = 2\sqrt{\frac{\pi k}{\rho c T}} = 2\pi\sqrt{\frac{\pi}{T}} \quad (7.68)$$

per la velocità con cui le onde si propagano nella direzione  $x$ . Abbiamo quindi questa seconda proposizione: *la velocità con cui le onde termiche penetrano all'interno del corpo è inversamente proporzionale alla radice quadrata della durata di un periodo termico.* Dall'eliminazione di  $T$  tra (50,f) e (50,g), si ottiene

$$v\lambda = \frac{4\pi k}{\rho c} = 4\pi a \quad (7.69)$$

*La velocità con cui le onde termiche penetrano all'interno del corpo è inversamente proporzionale alla lunghezza di queste onde.*

L'entità dello smorzamento, cioè la velocità con cui l'ampiezza diminuisce all'aumentare di  $x$ , è caratterizzata dal fattore

$$e^{-2\pi \frac{x}{\lambda}}$$

Per ogni aumento di  $x$  della lunghezza  $\lambda$ , l'ampiezza diminuisce di

$$e^{2\pi} = 535 \quad (7.70)$$

per un aumento di  $\lambda/2$ , l'ampiezza diminuisce di

$$e^{\pi} = 23 \quad (7.71)$$

Mentre alla superficie  $x = 0$ , il massimo della temperatura è  $C$ , non è quindi più di  $C/23$  alla profondità  $\lambda/2$ , di  $C/535$  alla profondità  $\lambda$ , di  $(1/535)^2 C$  alla profondità  $2\lambda$ , ecc. Si ha evidentemente

$$e^{-2\pi \frac{x}{\lambda}} = e^{-\frac{a}{x} \sqrt{\frac{\pi}{T}}} = e^{-\frac{v}{2a^2} x} \quad (7.72)$$

*Lo smorzamento è quindi tanto maggiore quanto più piccolo è il periodo termico  $T$  o la lunghezza d'onda  $\lambda$ ; più velocemente si muovono le onde termiche, maggiore è il loro smorzamento.*

Supponiamo che, nel piano  $x = 0$ , avvengano contemporaneamente più oscillazioni periodiche di temperatura, in modo che  $t_0$  sia della forma (50,a), dove  $\varepsilon_i$  denota la fase della  $i^a$  oscillazione al tempo  $\tau = 0$ . Si ha in questo caso

$$t = \sum_i t_i \quad (7.73)$$

dove  $t_i$  indica la temperatura che regnerebbe alla profondità  $x$  al tempo  $\tau$ , se solo l' $i$ -esima oscillazione di temperatura avvenisse nel piano  $x = 0$ . Le diverse onde termiche si propagano quindi simultaneamente, senza interferire tra loro. Infine, noteremo che, nella soluzione precedente,  $t$  non è nullo per  $\tau = 0$ ; ma si può mostrare che dopo molto tempo la temperatura dipenderà molto poco dallo stato iniziale.

Il problema appena affrontato ci permette di orientarci in qualche modo *nei fenomeni termici che si verificano nello strato superficiale della Terra, a causa dei periodi di riscaldamento giornalieri e annuali della superficie del globo terrestre*. Ovviamente il fenomeno geofisico somiglia solo lontanamente al fenomeno teorico che abbiamo appena considerato. I due periodi, in particolare il periodo giornaliero, non hanno affatto corso regolare e non corrispondono nemmeno nel loro corso medio alla legge del coseno; inoltre lo strato superficiale della terra può essere considerato omogeneo solo in luoghi eccezionali. Tuttavia, la soluzione del problema teorico precedente ci fornisce alcune informazioni interessanti *sulla penetrazione all'interno della Terra delle onde termiche giornaliere o annuali*.

Poiché  $\sqrt{365} = 19$ , le proposizioni che abbiamo enunciato prima si traducono qui nel modo seguente. L'onda termica giornaliera si propaga 19 volte più velocemente dell'onda annuale; la lunghezza  $\lambda_1$ , dell'onda termica giornaliera è 19 volte inferiore alla lunghezza  $\lambda_2$  dell'onda annuale. Lo smorzamento dell'onda termica giornaliera avviene 19 volte più velocemente di quello dell'onda annuale.

Quételet ha trovato a Bruxelles 19  $m$  per il valore  $\lambda_1$ , della lunghezza d'onda annuale. A seconda della natura del terreno, deve variare entro ampi limiti. Ammettendo per il periodo annuale la lunghezza d'onda

$$\lambda_1 = 19 m$$

si otterrebbe, per la lunghezza d'onda del periodo giornaliero

$$\lambda_2 = 1 m$$

Le formule (50,i) e (50,j) danno il seguente risultato: se, ad esempio, la temperatura massima estiva è sulla superficie terrestre, si ha, a una profondità di 9,50  $m$ , un minimo divenuto 23 volte più piccolo di quello dell'inverno precedente e, a una profondità di 19  $m$ , un massimo 535 volte più piccolo di quello dell'estate precedente. Già a una profondità di 0,5  $m$  dopo 12 ore e a una profondità di 1  $m$  dopo 24 ore, si trova che i massimi e minimi giornalieri si sono pure indeboliti.

#### 4. Indicazioni sommarie sul problema di Fourier. Ricerche di H. Poincaré

L'equazione (19) della conduzione del calore ha un carattere essenziale, che la distingue dall'equazione del suono; essa contiene soltanto la derivata prima  $\partial t / \partial \tau$ , mentre l'analoga derivata che si presenta nel secondo è del secondo ordine. Traduciamo questo fatto dicendo che l'equazione del calore è di tipo parabolico; l'equazione sonora, dove il coefficiente della derivata del secondo ordine rispetto al tempo è negativo, appartiene al tipo iperbolico; al contrario, l'equazione (20) di Laplace, dove tutte le derivate del secondo ordine hanno coefficiente positivo, è di tipo ellittico.

Il carattere parabolico dell'equazione del calore differenzia il suo studio da quello dell'equazione del suono o da quello dell'equazione Laplace; ma ci sono tuttavia analogie importanti che è interessante notare.

Le prime ricerche di Fourier si sono concentrate sul moto del calore in un conduttore lineare, cioè in un'asta infinitamente sottile; l'equazione (19) assume allora, mediante un'opportuna scelta delle unità, la forma semplice

$$\frac{\partial^2 t}{\partial x^2} = \frac{\partial t}{\partial \tau} \quad (7.74)$$

e la condizione alle estremità dell'asta si scrive:

$$\frac{\partial t}{\partial x} + Ht = 0 \quad (7.75)$$

Fourier considerò dapprima il caso di un *sottile anello* (conduttore lineare chiuso). Supponiamo di aver scelto l'unità di lunghezza in modo che la lunghezza dell'anello sia  $2\pi$ ; la funzione  $t$  deve essere periodica rispetto a  $x$ , essendo il periodo  $2\pi$ . L'equazione alle derivate parziali (20') deve essere soddisfatta per valori positivi di  $x$ , e per  $\tau = 0$  si deve avere  $t = \varphi(x)$ , essendo  $\varphi(x)$  una funzione data. L'equazione (20') ammette come integrali particolari:

$$t = \cos nx e^{-n^2\tau} \quad t = \sin nx e^{-n^2\tau}$$

ne risulta che

$$t = \sum (a_n \cos nx + b_n \sin nx) e^{-n^2\tau}$$

sarà un integrale dell'equazione (20') riducendosi a  $\varphi(x)$  per  $\tau_0$  se si determinano  $a_n, b_n$  con le formule

$$a_0 = \int_{-\pi}^{\pi} \frac{\varphi(z) dz}{2\pi} \quad a_n = \int_{-\pi}^{\pi} \frac{\varphi(z) \cos nz}{\pi} dz \quad b_n = \int_{-\pi}^{\pi} \frac{\varphi(z) \sin nz}{\pi} dz$$

avremo quindi infine

$$t = \int_{-\pi}^{\pi} \frac{\varphi(z) dz}{2\pi} \Theta$$

ponendo

$$\Theta = 1 + 2 \sum \cos n(x-z) e^{-n^2\tau}$$

è in questo modo che la funzione  $\Theta$  di Jacobi si è presentata per la prima volta nell'analisi. Si può ancora scrivere questa funzione nella forma

$$\Theta = \sqrt{\frac{\pi}{\tau}} \sum_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{(x-z-2\pi\tau)^2}{4\tau}}$$

Abbiamo scelto un sistema di unità particolari; per ripristinare l'omogeneità, dobbiamo, indicando con  $2l$  la lunghezza dell'anello, sostituire ovunque  $x$  con  $\pi x/l$ ,  $z$  con  $\pi z/l$  e  $\tau$  con  $\pi^2\tau/l^2$ . Nelle formule così ottenute, si può far crescere  $l$  indefinitamente, e si ottiene così la soluzione per il caso di un filo indefinito; questa soluzione, che Laplace aveva già ottenuto prima di Fourier, è la seguente :

$$t = \frac{1}{\sqrt{\pi\tau}} \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi(\xi) e^{-\frac{(x-\xi)^2}{4\tau}} d\xi$$

dove  $\varphi(\xi)$  indica la temperatura iniziale da  $\xi = -\infty$  a  $\xi = +\infty$ .

La soluzione di Laplace si estende senza difficoltà al caso a tre dimensioni, cioè al caso generale dell'equazione (19); si ha allora

$$t = \iiint \frac{\varphi(\xi, \eta, \zeta)}{8\sqrt{\pi^3\tau^3}} e^{-\frac{(x-\xi)^2 + (y-\eta)^2 + (z-\zeta)^2}{4\tau}} d\xi d\eta d\zeta$$

l'integrale essendo esteso all'intero spazio. La forma di questa soluzione ha portato Minnigerode, Amsler, Beltrami, Betti, A. Sommerfeld ad estendere al problema di Fourier il metodo che Green ha dato per risolvere i problemi della teoria del potenziale newtoniano.

Ritorniamo alla formula della soluzione di Fourier:

$$t = \sum (a_n \cos nx + b_n \sin nx) e^{-n^2\tau}$$

se si considera un'asta di lunghezza finita e se si esprime la condizione (21') è soddisfatta alle estremità, si ottiene per  $n$  una equazione trascendente che possiede un'infinità di radici reali  $n_i$ ; la funzione, che rappresenta la distribuzione iniziale della temperatura, si può sviluppare in serie geometrica della forma

$$\sum_i (a_n \cos nx + b_n \sin nx)$$

In modo del tutto analogo, Fourier ha risolto il problema delle temperature nel caso della sfera, del cilindro circolare e del parallelepipedo rettangolo. Lamé, per mezzo di coordinate ellittiche è stato in grado di risolvere il problema dello stato stazionario in un ellissoide; Mathieu in seguito ha trattato il caso del moto non stazionario. Infine la ricerca di Wangerin e G. Darboux hanno permesso di affrontare il problema di Fourier, quando la frontiera del corpo è una cicloide.

H. Poincaré ha considerato il problema di Fourier in modo del tutto generale; la sua soluzione è valida per qualsiasi dominio tridimensionale finito ed è identica alle soluzioni ottenute in casi particolari da autori precedenti; di conseguenza non è solo una dimostrazione di esistenza, ma indica anche la modalità di calcolo più adatta in ogni caso. Per arrivare a questa soluzione, il ragionamento è del tutto analogo a quello che lo stesso scienziato ha già impiegato per risolvere il problema generale dell'Acustica. H. Poincaré dapprima considera l'equazione alle derivate parziali

$$a^2 \xi \Delta T + T = 0$$

che, per valori opportuni positivi  $a_1^2, a_2^2, \dots$  della costante  $\xi$ , ammette soluzioni corrispondenti  $T_1, T_2, \dots$  che verificano, alla frontiera del dominio, la condizione (21). Se  $\varphi(x, y, z)$  è la temperatura iniziale prescritta all'interno del dominio, la funzione  $\varphi$  si può sviluppare nella serie

$$\varphi(x, y, z) = A_1 T_1 + A_2 T_2 + \dots$$

i coefficienti  $A_i$  si determinano con la formula

$$A_i = \iiint \varphi(x, y, z) T_i dx dy dz$$

se finiamo di specificare le funzioni  $T_i$  con la condizione

$$\iiint T_i^2 dx dy dz = 1$$

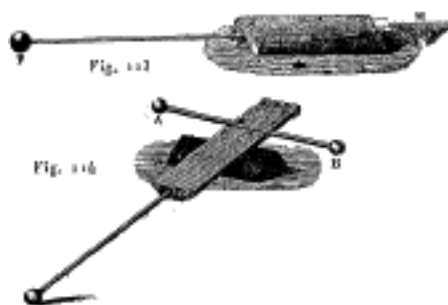
La soluzione del problema di Fourier è allora

$$t = A_1 T_1 e^{-\frac{\tau}{a_1^2}} + A_2 T_2 e^{-\frac{\tau}{a_2^2}} + \dots$$

essa rappresenta, come aveva concepito Fourier, il moto del calore come la sovrapposizione di una serie infinita di moti parziali, ciascuno dei quali è determinato essenzialmente dalla natura geometrica del dominio. La ricerca di H. Poincaré è stata ripresa e sviluppata da E. Le Roy, W. Stekloff, S. Zaremba e altri. Da allora, la teoria dell'equazione funzionale di Fredholm (1900), di cui diremo qualche parola nel volume IV, è stata applicata, in particolare da D. Hubert, ai famosi sviluppi di H. Poincaré.

## 5. Misure sperimentali della conducibilità relativa dei corpi solidi

Indicheremo qualche fenomeno, che si spiega con la conducibilità termica che possiedono le diverse sostanze, e considereremo poi i metodi impiegati per la misura del rapporto dei coefficienti di conducibilità di corpi diversi.



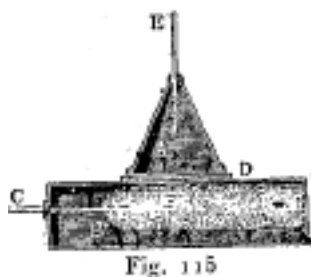
I Trattati elementari di Fisica indicano numerose esperienze, che si basano sulla maggiore o minore conducibilità dei corpi; richiederemo l'influenza delle reti metalliche sulla propagazione della combustione dei gas (lampada di sicurezza di Davy), l'ebollizione dell'acqua e anche la fusione del piombo in un sacchetto in carta, ecc. La conducibilità gioca anche il ruolo principale nell'esperienza secondo Trevellian. Un prisma in ottone ha tre pannelli ABC (fig. 113), dotato di una maniglia di legno e presentante una scanalatura lungo uno dei suoi spigoli (si veda la sezione M), è fortemente scaldato, in modo che preme in due punti di quest'ultimo per i bordi della scanalatura. Un leggero urto laterale viene poi dato al prisma, che inizia ad oscillare, appoggiandosi alternativamente su un punto del blocco e sull'altro. Quando il prisma non è riscaldato, riprende la sua posizione originale dopo alcune oscillazioni; ma, quando la sua temperatura è sufficientemente alta, continua a oscillare con tale rapidità che emette un suono di tono piuttosto acuto; l'ampiezza delle oscillazioni rimane inoltre sufficientemente piccola da non poter percepire i movimenti del prisma. Questo fenomeno si spiega nel modo seguente. Ogni volta che il prisma, dopo una leggera rotazione trasversale, tocca in un punto il blocco di piombo, gli cede una certa quantità di calore. Si produce di conseguenza produce un riscaldamento della superficie del piombo, e, poiché questo metallo non ha una buona conduttività, si forma improvvisamente una protuberanza per espansione sotto il punto di appoggio del prisma, che tratta come un urto dal basso verso l'alto. Quando il prisma oscilla dall'altra parte e si appoggia su un secondo punto del blocco di piombo, si verifica lo stesso fenomeno, cioè un nuovo urto dal basso verso l'alto. Questi urti mantengono il moto oscillatorio del prisma e si susseguono con una rapidità sufficiente per l'emissione di un suono. Se l'asta AB (fig. 114) è posta sul prisma, il suono diventa più grave. Se il piombo viene sostituito da un miglior conduttore di calore, ad esempio dal rame, l'esperienza non riesce; il calore ceduto al rame si dissipa troppo rapidamente ed esercita solo un leggero riscaldamento locale; di conseguenza si produce solo una leggera dilatazione. Ma il piombo può essere sostituito da salgemma, cristallo di rocca e pochi altri minerali. Il prisma deve invece essere di un metallo che conduca bene il calore.

A. S. Popoff ha proposto un'interessante modifica di questa esperienza. Su una lastra metallica orizzontale è posto un sottile foglio di mica, i cui bordi sono leggermente rialzati. Se si pone su questo un cilindro di metallo riscaldato, inizia a rotolare avanti e indietro da un lato all'altro. Le protuberanze, che mantengono il movimento del cilindro, si formano qui sulla lama di mica. Un tronco di cono ha, nelle stesse condizioni, un moto di rotolamento attorno al suo vertice geometrico. Una lamina metallica a curvatura cilindrica oscilla da un lato e dall'altro della generatrice di contatto. Basta un leggero urto iniziale per provocare, in ciascuno di questi casi, un movimento che dura fintanto che la differenza di temperatura supera da  $60^\circ$  a  $70^\circ$ . È necessaria la piastra metallica sotto il foglio di mica per raffreddare quest'ultimo. Se viene sostituito da vetro, il movimento cessa rapidamente a causa del riscaldamento della mica.

Prima di affrontare le ricerche sperimentali sulla conducibilità termica, indicheremo alcuni metodi che consentono di rendere visibile, su corpi a forma di piastra, la comparsa di almeno un'isoterma. Senarmont ricopriva la lastra con un sottile strato di cera, parzialmente sciolta; il limite della parte fusa indicava un'isoterma. Vedremo più avanti (§ 7) come Voigt ha modificato questo metodo. Un altro metodo è fornito dai sali doppi  $Cu^2I^2 \cdot 2HgI^2$  e  $2AgI \cdot 2HgI^2$ , che

cambiano colore ad una determinata temperatura. Il primo sale (Cu) cambia improvvisamente colore a  $70^\circ$ , passando da rosso scuro a nero e, a una temperatura leggermente inferiore, da rosso chiaro a rosso scuro. Una piastra viene ricoperta con questo sale (miscela di lacca); si ottengono così, per un riscaldamento non uniforme, due isoterme ben definite. Il secondo sale cambia colore a  $45^\circ$ , passando dal giallo chiaro all'arancione. Richarz (1902) e particolarmente O. Hess (1906) hanno utilizzato questo metodo per verificare sperimentalmente la forma delle isoterme, in vari casi che possono essere trattati in teoria.

Passiamo ora ai metodi di confronto dei valori del coefficiente  $k$  per sostanze diverse. Fourier aveva già costruito uno strumento, che chiamava termometro a contatto, per confrontare le conducibilità termiche di corpi differenti. Su una cassa metallica a pareti spesse (fig. 115), riscaldata da una corrente di vapore, si posa la lamina D della sostanza da studiare; su quest'ultima è posto il recipiente conico A, riempito di mercurio e contenente un termometro E; questo contenitore è chiuso alla base da una membrana sottile (pelle di camoscio). Dall'innalzamento di temperatura del mercurio, si può dedurre la conducibilità termica della lamina D. Siccome questo strumento non può fornire alcun risultato preciso, non stabiliremo l'espressione del rapporto tra i valori del coefficiente  $k$  per lamine diverse.



Le prime esperienze, per la precisa determinazione della grandezza  $k$ , sono dovute a Péclet. Il suo dispositivo consisteva in un cilindro contenente un peso  $P$  di acqua a temperatura  $t$ ; Il fondo del cilindro era formato da un disco, della sostanza da studiare. La superficie inferiore di questo disco era a contatto con acqua calda, contenuta in un altro grande recipiente; quest'acqua aveva una certa temperatura  $T > t$ . Il calore si trasmetteva dalla piastra metallica all'acqua contenuta nel cilindro, la cui temperatura saliva fino a  $t'$  in un intervallo di tempo determinato. Osservando la velocità di riscaldamento dell'acqua nel cilindro, Péclet poté valutare la quantità  $q$  di calore che attraversava la piastra nell'unità di tempo, per parecchie differenze di temperatura  $T - t'$ . Si ha teoricamente

$$q = -ks \frac{dt}{dx} = -ks \frac{T - t'}{d} \quad (7.76)$$

indicando  $s$  la superficie della base del cilindro,  $d$  lo spessore della piastra, si veda la (23,a). Nelle prime esperienze di Péclet,  $q$  era quasi indipendente da  $d$ ; ha spiegato questo risultato singolare completamente nel modo seguente: gli strati d'acqua a diretto contatto con le due facce del disco metallico aderiscono fortemente e si formano con esso un sistema, la cui conduttività è quasi indipendente dallo spessore del disco metallico; gli strati d'acqua aderenti, cattivi conduttori di calore rispetto alla piastra, svolgono un ruolo preponderante. Péclet ha costruito un dispositivo più complicato, in cui la circostanza che abbiamo appena menzionato non è intervenuta. Il recipiente superiore, che conteneva un determinato peso di acqua, era circondato da un contenitore più ampio. L'intervallo tra i due recipienti era riempito con una sostanza cattiva conduttrice e chiusa nella parte inferiore da un anello di sughero, a cui era fissata la piastra di metallo da studiare; questa formava così il fondo del recipiente superiore ed era a contatto con l'acqua contenuta in quello interno. Le due facce della piastra erano continuamente spazzate da piccole spazzole di crine, che rinnovavano gli strati di acqua aderente. Gli esperimenti condotti con questo dispositivo hanno mostrato che  $q$  è inversamente proporzionale allo spessore

$d$  della piastra. Ciò conferma l'esattezza dell'ipotesi teorica secondo la quale la quantità  $q$  è proporzionale alla caduta di temperatura. Avendo determinato  $q$ , Péclet ha potuto ottenere il valore numerico di  $k$  mediante la formula (51). Se si esprimono in unità CGS i valori trovati da Péclet, si ha, per il piombo ad esempio,  $k = 0,0382$ ; ma questo valore è molto più piccolo di quello esatto.

Fourier e Péclet avevano studiato la conducibilità termica dei corpi, presa sotto forma di piastre. Calvert e Johnson hanno determinato la quantità di calore trasmessa da un'asta corta.

Ora dobbiamo parlare delle esperienze condotte con aste che vengono riscaldate a una o due estremità, fino a raggiungere uno stato termico stazionario. La legge di distribuzione della temperatura e alcune delle proprietà di questa distribuzione sono state fornite in precedenza.

Per prima cosa menzioneremo l'esperienza di Ingenhous (o Ingen-Hausz): una serie di aste dello stesso spessore, realizzate con diverse sostanze, sono impiantate orizzontalmente nella parete laterale di un recipiente, che contiene acqua calda o meglio acqua bollente. La superficie delle aste è coperta da un sottile strato di cera, che si scioglie a partire dalle estremità vicine del recipiente pieno di acqua. Dopo un intervallo di tempo sufficiente, la fusione della cera si interrompe, essendo la lunghezza  $x$  della parte esposta su un'asta tanto più grande quanto quest'asta conduce meglio il calore. Questa esperienza può servire a determinare in modo approssimato il rapporto  $k_1 : k_2$  dei coefficienti di conducibilità delle due aste. Siano  $x_1$  e  $x_2$  le lunghezze delle parti di queste aste sulle quali la cera è fusa,  $t_0$  la temperatura dell'acqua e  $t$  la temperatura di fusione della cera. La formula (33) dà

$$t = t_0 e^{-a_1 x_1} \quad t = t_0 e^{-a_2 x_2}$$

dove

$$a_1 = \sqrt{\frac{hp}{k_1 s}} \quad a_2 = \sqrt{\frac{hp}{k_2 s}}$$

la grandezza  $h$  (raffreddamento alla superficie della cera), il perimetro  $p$  e l'area  $s$  della sezione sono le stesse per tutte le aste. Le due espressioni di  $t$  danno

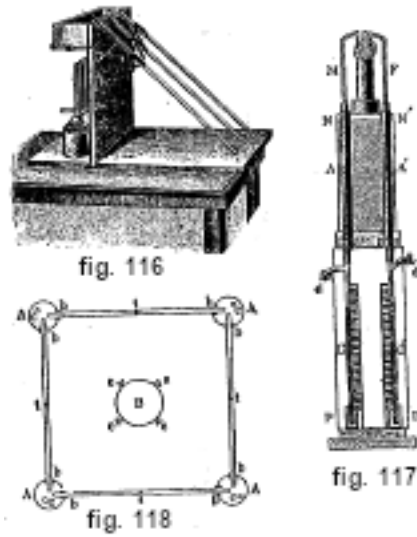
$$a_1 x_1 = a_2 x_2 \quad \text{o} \quad \frac{hp}{k_1 s} x_1^2 = \frac{hp}{k_2 s} x_2^2$$

I coefficienti di conducibilità termica sono proporzionali ai quadrati della distanza sulle quali si produce la fusione della cera.

Una modifica del dispositivo di Ingenhous, molto comodo per le letture, è stato proposto da Héséhou. Le aste sono in una posizione inclinata (fig. 116) e si immergono in acqua bollente dalle loro estremità ricurve. La superficie delle aste è ricoperta da uno strato di paraffina; sulla parte superiore delle aste vi sono piccoli cuscinetti di paraffina avvolti in lamine di rame ricurve, come mostrato nella figura. Durante l'esperienza, questi cuscinetti scorrono verso il basso, fino al luogo in cui la temperatura è divenuta uguale alla temperatura di fusione della paraffina.

Th. Th, Pétrouschewski ha costruito uno strumento di dimostrazione di impiego semplice (fig. 117). L'estremità superiore di un'asta di rame ricurva M è scaldata dalla fiamma di un bruciatore a gas. L'estremità inferiore è posta in un tubo di rame A, che serve da serbatoio a un termoscopio; quest'ultimo è dotato di un tubo C contenente un liquido; il tubo  $d$  serve ad aspirare prima di tutto il liquido del piccolo contenitore P. L'altro sistema FA'd'C'P' differisce da MAdCP solo per l'asta in ferro. Meglio un'asta conduce il calore, più il liquido si abbassa nel tubo corrispondente.

Ho costruito io stesso un altro strumento, che può servire al confronto dei coefficienti  $k$  e  $h$  di aste differenti (fig. 118).



Le estremità di quattro aste metalliche  $bb$  sono poste in quattro riscaldatori  $A$ , dotati di condensatori  $c$ . In  $A$  rovescio dell'acqua;  $c$  è percorso dall'acqua portata dal serbatoio  $B$  mediante un tubo non rappresentato in figura. Nel mezzo di ogni asta è praticata una cavità, nella quale si versa del mercurio e dove si pone il bulbo di un piccolo termometro  $t$ . Quando si raggiunge lo stato stazionario, si legge la temperatura indicata da questo termometro. Siano  $T$  e  $t$  gli eccessi di temperatura in  $A$  e in uno dei punti  $t$  sulla temperatura ambiente. Le condizioni (32,a), assumono la forma

$$A + B = T \quad Ae^{-al} + Be^{al} = T$$

si ricava

$$A = \frac{Te^{al}}{1+e^{al}} \quad B = \frac{T}{1+e^{al}}$$

Si trova la temperatura  $t$  nel mezzo di un'asta, portando questi valori di  $A$  e  $B$  nella (31) e ponendo inoltre  $x = \frac{l}{2}$ . Si ottiene così

$$t = 2T \frac{e^{\frac{al}{2}}}{1 + e^{al}}$$

da cui si deduce

$$e^{\frac{al}{2}} = \frac{T + \sqrt{T^2 - t^2}}{t} \quad a = \sqrt{\frac{hp}{ks}} = \frac{2}{l} \log \frac{T + \sqrt{T^2 - t^2}}{t}$$

e si ha infine

$$\frac{h}{k} = C \left[ \log \frac{T + \sqrt{T^2 - t^2}}{t} \right]^2$$

dove  $C$  designa la stessa grandezza per tutte le aste;  $T$  è anche la stessa per tutte le aste, mentre  $t$  dipende dalla sostanza interna ( $k$ ) dell'asta e da ciò che ricopre la superficie ( $h$ ). Osservando  $t$ , si può calcolare, usando l'ultima formula, il rapporto tra le quantità  $k$  per aste di diversa sostanza interna, ma ricoperte con lo stesso rivestimento, o il rapporto tra grandezze  $h$  relative a strati superficiali di natura diversa, ricoprenti aste della stessa sostanza.

Un metodo più esatto, per il confronto dei valori del coefficiente  $k$ , è stato proposto da Biot. Questo metodo si basa sulle formule (37), che si riferiscono alle temperature  $\Theta_1, \Theta_2, \Theta_3$  di tre sezioni equidistanti di un'asta, riscaldata ad un'estremità e che ha raggiunto lo stato stazionario. Prendendo più gruppi di tre punti su questa asta e dividendo ogni volta la somma delle temperature estreme per la temperatura mediana, si ottengono diversi valori per la quantità  $2n$ , che sono effettivamente abbastanza vicini tra loro. Prendiamo il loro valore medio  $2n$ . Dalla formula (39), in cui  $d$  è la distanza tra i punti osservati, ma dove  $d$  è dato nella (27), si ricava

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



Si ottiene allo stesso modo per un'altra asta

$$a_1 = \sqrt{\frac{h_1 p_1}{k_1 s_1}} = \frac{1}{d_1} \log \left[ n_1 + \sqrt{n_1^2 - 1} \right]$$

Se le aste sono delle stesse dimensioni e ricoperte della stessa sostanza, ad esempio annerite, e se i punti sono presi equidistanti, si ha  $p = p_1$ ,  $s = s_1$ ,  $h = h_1$  e  $d = d_1$ . Elevando al quadrato le ultime due uguaglianze e dividendole tra loro, si ottiene la formula

$$\frac{k_1}{k} = \left[ \frac{\log \left( n + \sqrt{n^2 - 1} \right)}{\log \left( n_1 + \sqrt{n_1^2 - 1} \right)} \right] \quad (7.77)$$

che permette di calcolare il rapporto dei coefficienti di conducibilità di due sostanze.

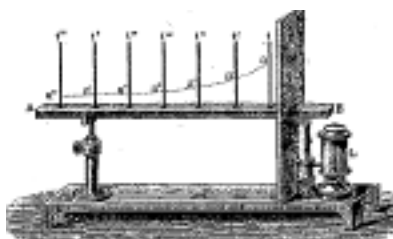


fig. 119

I primi esperimenti fatti con questo metodo sono dovuti a Despretz. Lo strumento da lui utilizzato, è rappresentato dalla figura 119. L'estremità B della barra AB disposta orizzontalmente è riscaldata per mezzo di una lampada a L. La barra presenta piccoli fori equidistanti, contenenti mercurio e nei quali sono immersi i bulbi dei termometri. La linea tratteggiata mostra la distribuzione della temperatura nello stato stazionario della barra. I primi sei termometri hanno dato, ad esempio, i seguenti eccessi della temperatura di una barra di ferro rispetto alla temperatura dell'ambiente:

|        | $\Theta_1$ | $\Theta_2$ | $\Theta_3$ | $\Theta_4$ | $\Theta_5$ | $\Theta_6$ |
|--------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
|        | 62, 90°    | 36, 69°    | 20, 52°    | 12, 32°    | 8, 19°     | 6, 61°     |
| $2n =$ |            | 2, 34      | 2, 34      | 2, 33      | 2, 31      |            |

Ogni gruppo di tre grandezze  $\Theta$  dà per  $2n$  un valore, che è posto al di sotto della grandezza intermedia. Prendendo  $k = 1000$  per l'oro, Despretz ha trovato i valori seguenti:

|       | Au   | Ag  | Pt  | Cu  | Fe  | Zn  | Sn  | Pb  | Marmo | Porcellana | Mattone |
|-------|------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-------|------------|---------|
| $k =$ | 1000 | 973 | 981 | 897 | 374 | 363 | 304 | 180 | 23,0  | 12,2       | 11,4    |

Helmersen ha utilizzato il metodo precedente nelle sue ricerche sulla conducibilità termica di diverse sostanze. Langberg vi ha apportato un sostanziale miglioramento, sostituendo i termometri immersi nelle cavità con coppie termoelettriche applicate in varie zone della barra. Ha sostituito anche le barre spesse usate da Despretz con dei fili e infine ha adottato la formula di Poisson relativa allo stato stazionario di un'asta infinitamente lunga, di cui una estremità è alla temperatura  $t_0$  e per la quale  $k$  e  $h$  non sono quantità costanti, ma lineari funzioni della temperatura  $k = k_0 (1 + \alpha t)$ ,  $h = h_0 (1 + \beta t)$ ; invece della formula (33)  $t = t_0 e^{-ax}$ , si ha allora la seguente:

$$t = \left[ 1 - \frac{1}{2} t_0 (\beta - 2\alpha) \right] t_0 e^{-ax} + \frac{1}{3} (\beta - 2\alpha) t_0^2 e^{-2ax}$$

Wiedemann e Franz hanno anche studiato molto attentamente in questo modo la conducibilità termica. Il filo da studiare  $bb$  (fig. 120) si trova, nei loro esperimenti, all'interno di una campana di vetro, provvista di un fondo metallico e il cui collo è attraversato da un tubo  $k$ , dove termina l'estremità riscaldata del filo. Il riscaldamento è prodotto dal vapore dell'acqua bollente, che percorre il forno metallico  $m$ ; il tubo  $h$  serve per la fuoriuscita del vapore.

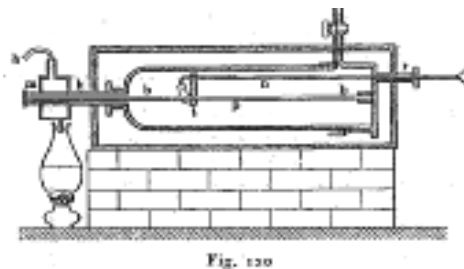


Fig. 120

La temperatura  $t$  nei diversi punti del filo viene misurata mediante una pinza termoelettrica, i cui fili passano attraverso il tubo di vetro  $m$ . Questo tubo attraversa ermeticamente il tubo corto  $r$ , nel quale è mobile. Una particolare costruzione della coppia termoelettrica permette di applicarla sempre allo stesso modo al filo  $bb$ . Il tubo laterale munito di valvola serve a creare il vuoto nella campana di vetro, al fine di effettuare osservazioni nel vuoto. L'intero apparato è posto in una grande cassa di metallo riempita d'acqua, la cui temperatura rimane costante durante l'esperimento. La coppia termoelettrica è in ferro e palladio. Tutti i fili studiati sono rivestiti con uno strato di argento, per dare loro lo stesso coefficiente di conducibilità esterna  $h$ .

| Metalli      | $2n$   | $k$  | $\lambda$ |
|--------------|--------|------|-----------|
| Argento      | 2,0556 | 100  | 100       |
| Rame         | 2,026  | 73,6 | 73,3      |
| Oro          | 2,076  | 53,2 | 58,5      |
| Ottone       | 2,200  | 23,1 | 21,5      |
| Zinco        | —      | 19,0 | 24,0      |
| Stagno       | 2,264  | 14,5 | 13,6      |
| Ferro        | 2,393  | 11,9 | 13,0      |
| Piombo       | 2,443  | 8,5  | 10,7      |
| Platino      | 2,597  | 8,4  | 10,3      |
| Palladio     | 2,772  | 6,3  | —         |
| Lega di Rose | 3,434  | 2,8  | —         |
| Bismuto      | 4,565  | 1,8  | 1,9       |

La tabella precedente contiene i risultati degli esperimenti di Wiedemann e Franz. Nella seconda colonna sono scritti i valori di  $2n$ , nella terza i valori relativi del coefficiente  $k$ , partendo dall'ipotesi  $k = 100$  per l'argento. L'ultima colonna contiene i valori relativi del coefficiente di conducibilità elettrica  $\lambda$  per gli stessi metalli, assumendo  $\lambda = 100$  per l'argento. Diamo questi ultimi numeri, sebbene si riferiscano ad un'altra parte della Fisica, in virtù dell'importanza del risultato a cui porta il confronto delle ultime due colonne: *la conducibilità termica dei metalli è approssimativamente proporzionale alla loro conducibilità elettrica*.

Più tardi (1869), Wiedemann ha effettuato nuovamente ricerche simili su diverse leghe e metalli e ha determinato anche la conducibilità elettrica per le stesse sostanze. Di seguito indicheremo alcuni dei suoi risultati:

| Leghe e Metalli              | $k$  | $\lambda$ |
|------------------------------|------|-----------|
| 8 parti $Cu$ +1 parte $Zn$   | 27,3 | 25,5      |
| 6,5 parti $Cu$ +1 parte $Zn$ | 29,9 | 30,9      |
| 4,7 parti $Cu$ +1 parte $Zn$ | 31,1 | 29,2      |
| 2,1 parti $Cu$ +1 parte $Zn$ | 25,8 | 25,4      |
| 3 parti $Sn$ +1 parte $Bi$   | 10,1 | 9,0       |
| 1 parte $Sn$ +1 parte $Bi$   | 5,6  | 4,3       |
| 1 parti $Sn$ +3 parti $Bi$   | 2,7  | 2,0       |

Esperimenti dello stesso tipo sono stati fatti da Guillaud, Ettingshausek, Nernst e altri. F. Kohlrausch ha trovato per l'acciaio temprato ( $k$ ) e l'acciaio ricotto ( $k_1$ ) il rapporto  $k : k_1 = 0,56$ ; il rapporto delle conducibilità elettriche  $\lambda : \lambda_1 = 0,60$ . Citeremo in seguito altri risultati del confronto delle quantità  $k$  e  $\lambda$ .

W. Voigt (1898) ha indicato un metodo interessante per determinare il rapporto  $k_1 : k_2$  delle conducibilità termiche di due corpi. Esso si basa sulla formula (18,h):

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{\tan \varphi_2}{\tan \varphi_1} \quad (7.78)$$

nella quale  $\varphi_1, \varphi_2$  sono gli angoli formati da una isoterma qualunque con la normale alla linea di separazione di due regioni di una lastra. Il metodo consiste in questo: si ritagliano due lastre identiche a forma di triangolo rettangolo dalle sostanze da confrontare e si uniscono lungo l'ipotenusa, in modo da formare una lastra rettangolare. La superficie di questa è ricoperta di acido elaidico (con l'aggiunta di cera e trementina) e applicata per uno dei suoi bordi stretti contro un blocco di rame riscaldato da circa  $70^\circ$  a  $90^\circ$ . La linea di fusione relativa alla temperatura da  $44^\circ$  a  $45^\circ$  è ben visibile e coincide con l'isoterma corrispondente. Sulla linea di demarcazione (diagonale della piastra) si rifrange la linea di fusione e si possono misurare con estrema precisione gli angoli  $\varphi_1, \varphi_2$ ; la formula (52, a) fornisce quindi il rapporto desiderato  $k_1 : k_2$ .

F. S. Schulze (1902) ha confrontato con questo metodo la conducibilità termica di diverse leghe,  $Bi + Pb$ ,  $Bi + Sn$  e  $Sn + Zn$ , con quella di  $Pb$  puro,  $Bi$ ,  $Sn$ ,  $Zn$ . Ha constatato che, per le leghe  $Zn - Sn$ , si può calcolare  $k$  con la regola delle mescolanze (volumi) per mezzo di valori di  $k$  per  $Zn$  e  $Sn$ . Al contrario, la più piccola aggiunta di  $Pb$  o  $Sn$  al  $Bi$  produce una diminuzione di  $k$ , sebbene  $Pb$  puro e  $Sn$  siano conduttori migliori di  $Bi$ . *Le conducibilità elettriche delle stesse leghe presentano particolarità del tutto analoghe.*

Focke (1899) ha confrontato, con il metodo di Voigt, la conducibilità termica in diversi tipi di vetro.

## 6. Misura della conducibilità termica assoluta dei corpi solidi

La misura di  $k$  in unità assolute richiede di trovare la quantità di calore che attraversa, in un tempo dato, la sezione di un corpo, per una caduta di temperatura definita. Esprimeremo  $k$  in unità CGS, cioè misureremo questa grandezza con il numero di piccole calorie che attraversano, in un secondo, un'area di  $1 \text{ cm}^2$ , quando la caduta di temperatura normalmente a questa area è di  $1^\circ$  per centimetro di lunghezza. La misura del valore assoluto di  $k$  presenta notevoli difficoltà, che abbiamo già indicato nella descrizione delle esperienze di Péclet; queste esperienze hanno dato risultati assai lontano dalla realtà e Péclet ha trovato, ad esempio per il rame, un valore di  $k$  che è quasi sei volte più piccolo di quello reale. Anche gli esperimenti di Dulong, con una sfera cava riempita di ghiaccio e posta in un mezzo alla temperatura di  $100^\circ$ , dove si determina la quantità di ghiaccio sciolto in un dato tempo, hanno portato a risultati incerti;

$k$  può essere calcolato con la formula (44), (Dulong ha utilizzato una formula meno esatta). Ci sono, tuttavia, tutta una serie di metodi più precisi per la determinazione di  $k$  in misura assoluta, basati sull'osservazione dello stato termico stazionario o variabile di corpi di forme diverse. Esamineremo i più importanti tra questi metodi; ma non possiamo entrare in tutti i dettagli relativi alla introduzione delle formule teoriche su cui poggiano. Indicheremo anche i risultati che sono stati ottenuti nello studio dell'influenza della temperatura sul coefficiente  $k$ .

I. METODO DI FORBES. - Una delle estremità di un'asta molto lunga viene riscaldata fino alla temperatura  $t$ . Allo stato stazionario, la temperatura  $t$  alla distanza  $x$  da questa estremità è determinata dalla formula (33),  $t = t_0 e^{-ax}$ , dove  $a = \sqrt{\frac{hp}{ks}}$ .

Misurando la temperatura  $t$  in diversi punti dell'asta si possono calcolare i valori di  $t_0$  e  $a$ ; consideriamo quindi tali quantità come note. La quantità di calore  $q$ , che fluisce nell'unità di tempo attraverso la sezione trasversale  $s$  dell'asta, a cui corrisponde l'ascissa  $x$  data, è

$$q = -ks \frac{dx}{dt} = akst_0 e^{-ax} \quad (7.79)$$

Tale quantità di calore è uguale a quella che viene persa, nell'unità di tempo, dalla superficie della parte dell'asta compresa tra la sezione considerata e  $x = l$ . Consideriamo un segmento infinitamente piccolo di questa parte dell'asta; sia  $dx$  la sua lunghezza; il suo volume è quindi  $sdx$  e la sua capacità termica  $\rho csdx$ , dove  $\rho$  designa la densità e  $c$  la capacità termica della sostanza che forma l'asta. Indichiamo la temperatura di questo segmento con  $t$ ; Forbes ha ammesso che la quantità di calore persa in un tempo infinitamente piccolo  $d\tau$ , da questo volume elementare e dalla sua superficie laterale, è uguale alla quantità di calore  $\delta q$  che il segmento perde nel tempo  $d\tau$ , quando si raffredda liberamente in aria, conservando durante il tempo  $d\tau$  la stessa temperatura  $t$ . Forbes riscaldò un'asta più corta della stessa sostanza, della stessa sezione, e avente lo stesso strato superficiale, e osservò il suo raffreddamento in aria. Ottenne così, per la temperatura variabile  $t$ , una certa funzione del tempo  $\tau$ :

$$t = \varphi(\tau)$$

La perdita di calore  $\delta q$  è evidentemente uguale al prodotto della capacità termica  $\rho csdx$  del segmento per la diminuzione di temperatura  $-dt$ , che si produce nel tempo  $d\tau$ , cioè  $\delta q = -\rho csdx dt = -\rho cd\varphi'(\tau) dx d\tau$ . La grandezza  $-\varphi'(\tau) = \frac{dx}{d\tau}$  è la velocità  $v$  di raffreddamento alla temperatura data  $t$ , cfr. (9). L'esperienza fornisce la grandezza  $v$  per diversi valori di  $t$ , e pertanto si può porre  $v = f(t)$ . Ora abbiamo  $\delta q = \rho csdx d\tau$ . Il segmento considerato perde tale quantità di calore nel tempo  $d\tau$ , allo stato stazionario; di conseguenza perde, nell'unità di tempo, la quantità di calore  $\rho cs v dx$ . Tutta quella parte dell'asta da  $x = x$  fino a  $x = l$  perde, nell'unità di tempo,

$$q = \rho sc \int_x^l v dx$$

La quantità  $v$  è funzione della temperatura; ma, siccome  $t$  è noto per ogni valore di  $x$ , si può mettere  $v$  sotto forma di una funzione reale per calcolare l'integrale, ad esempio impiegando un procedimento grafico. Indichiamo il valore numerico di questo integrale con  $P$ . Si ha allora  $q = \rho scP$  e la (53) dà  $akst_0 e^{-ax} = \rho scP$ , da cui

$$k = \frac{\rho cP}{at_0 e^{-ax}} = \frac{\rho cP}{at} \quad (7.80)$$

Usando questa formula, si ottiene  $k$ . Forbes ha studiato la ghisa utilizzando questo metodo. Variando  $x$ , ha potuto calcolare  $k$  per diverse sezioni e quindi anche per diverse temperature. Ha trovato i seguenti numeri per  $k$  nel sistema G.G.S. (la dimensione della quantità  $k$  è indicata nella (8),

|       |       |       |       |       |       |       |                        |
|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------------------------|
|       | 0°    | 50°   | 100°  | 150°  | 200°  | 275°  |                        |
| $k =$ | 0,207 | 0,177 | 0,157 | 0,145 | 0,136 | 0,124 | $\frac{g}{cm \cdot s}$ |

Forbes ammetteva che  $\rho$  e  $c$  fossero indipendenti dalla temperatura, ciò che era un'importante fonte di errore. In realtà, non è probabile che  $k$  diminuisca così rapidamente, all'aumentare della temperatura.

P. G. Tait e in particolare Mitchell hanno effettuato molte misure, con il metodo Forbes leggermente modificato, evitando possibili fonti di errore. Hanno trovato che  $k$  aumenta con la temperatura per Fe, Cu, Pb e Pd.

II. METODO DI BERGET. - Questo metodo ha due particolarità. In primo luogo, abbiamo visto che gli esperimenti di Péclet non hanno dato buoni risultati, perché la temperatura media dell'acqua a contatto con la superficie del corpo non può essere considerata come la temperatura di questa superficie e non può determinare la caduta di temperatura, che avviene all'interno del corpo. Ecco perché Berget ha misurato la temperatura di diversi punti all'interno di un cilindro, con il quale ha sostituito la piastra degli esperimenti Péclet. Le basi di questo cilindro erano a contatto con ghiaccio e vapore acqueo bollente. Berget circondò ulteriormente il cilindro con un altro cilindro molto largo della stessa sostanza, così che misurò, per così dire, la caduta di temperatura nella parte centrale di una piastra molto larga. La perdita di calore dal bordo laterale di questa piastra non poteva influenzare la caduta di temperatura misurata. Il metodo di Berget ricorda il metodo dell'anello di guardia nell'elettrometro assoluto, che studieremo nel volume IV. Berget ha utilizzato questo metodo direttamente solo per la misura del coefficiente  $k$  del mercurio; descriveremo il suo apparato più avanti.

Per determinare il coefficiente  $k$  di altri metalli, Berget ha proceduto nel modo seguente. Il cilindro del metallo studiato, che era circondato da un anello di guardia, era a contatto alla sua base inferiore con del ghiaccio. Sulla sua base superiore era a diretto contatto un cilindro di mercurio, anch'esso circondato da un cilindro di guardia al mercurio. La base superiore del cilindro di mercurio era riscaldata mediante vapore acqueo bollente. Fili isolati penetravano lateralmente all'interno del cilindro inferiore (metallo studiato) e del cilindro superiore (mercurio) e formavano con le sostanze di questi cilindri elementi termoelettrici. Ciascuna coppia di fili, uniti tra loro con un galvanometro, permetteva di determinare la differenza tra le temperature di due punti e di conseguenza la caduta di temperatura  $\beta$ . Se si indica con  $k$ , e  $x$  il coefficiente di conducibilità, la temperatura di un punto e la sua coordinata verticale per il mercurio,  $-l \frac{dt}{dx} = -k\beta$  è uguale alla quantità di calore  $q$ , che attraversa nell'unità di tempo l'unità di sezione orizzontale del mercurio. Per il cilindro inferiore, si hanno le grandezze corrispondenti  $k_1, t_1, x_1$  e la caduta  $\beta_1$ . A causa dell'assenza di perdita di calore laterale, si deve avere  $k\beta = k_1\beta_1$ , in particolare se  $\beta$  e  $\beta_1$  sono determinati vicino alla base comune dei due cilindri. Conoscendo  $k$  e avendo determinato  $\beta$  e  $\beta_1$ , si ottiene  $k_1$ . Per il mercurio (si veda sotto), Berget ha trovato  $k = 0,0201$ . Ha pure determinato, per gli stessi cilindri, i coefficienti di conducibilità elettrica  $\lambda$ , sempre in unità CGS.

I risultati delle sue misure son contenuti nella seguente tabella:

| Metalli   | $k$    | $10^5 \lambda$ | $k/10^5 \lambda$ |
|-----------|--------|----------------|------------------|
| Rame      | 1,0405 | 65,13          | 1,6              |
| Zinco     | 0,303  | 18,00          | 1,7              |
| Ottone    | 0,2625 | 16,47          | 1,7              |
| Ferro     | 0,1587 | 9,41           | 1,7              |
| Stagno    | 0,1510 | 8,33           | 1,8              |
| Piombo    | 0,0810 | 5,06           | 1,6              |
| Antimonio | 0,0420 | 2,47           | 1,7              |
| Mercurio  | 0,0201 | 1,06           | 1,8              |

La proporzionalità tra  $k$  e  $\lambda$  è pienamente confermata da questi numeri.

III. METODO DI F. NEUMANN. - Si scalda ad un'estremità un'asta fatta con la sostanza da studiare, fino a raggiungere lo stato stazionario. La sorgente di calore viene quindi allontanata e si osservano le temperature ogni otto secondi in due punti vicino alle estremità dell'asta. Mostriamo che si possono calcolare separatamente i coefficienti  $h$  e  $k$  usando la somma e la differenza di queste due temperature.

Prendiamo come asse  $x$  quello dell'asta; moltiplichiamo l'equazione (19)

$$\frac{\partial t}{\partial \tau} = \frac{k}{\rho c} \left( \frac{\partial^2 t}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 t}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 t}{\partial z^2} \right)$$

per  $dydz$  e integriamo sulla sezione trasversale; indicando con  $dp$  l'elemento di contorno di questa sezione trasversale, avremo, dalla (21)

$$\iint \left( \frac{\partial^2 t}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 t}{\partial z^2} \right) dydz = \int \frac{\partial t}{\partial n} dp = -H \int t dp$$

Se  $t'$  è la temperatura media nella sezione trasversale  $s$ ,  $t'$  la temperatura media sul perimetro  $p$  di questa sezione  $s$ ,  $h_l = \frac{hp}{\rho cs}$ , si avrà

$$\frac{\partial t'}{\partial \tau} = \frac{k}{\rho c} \frac{\partial^2 t'}{\partial x^2} - h_l t''$$

se supponiamo che  $t''$  è approssimativamente uguale alla temperatura media  $t'$  della sezione trasversale, possiamo prendere per l'equazione della conduzione in un'asta

$$\frac{\partial t}{\partial \tau} = a^2 \frac{\partial^2 t}{\partial x^2} - h_l t \quad (7.81)$$

dove, come nella (19),  $a^2 = k/\rho c$ . La costante  $h_l$  è a volte detta il coefficiente di conducibilità termica esterna di un *conduttore lineare*.

Nel metodo di F. Neumann, si deve cercare una soluzione di questa equazione alle derivate parziali soddisfacenti alle seguenti condizioni al limite:

$$\begin{aligned} \frac{\partial t}{\partial x} &= Ht \quad \text{per } x = 0 \\ \frac{\partial t}{\partial x} &= -Ht \quad \text{per } x = L \end{aligned}$$

una soluzione soddisfacente a queste soluzioni e che può inoltre soddisfare uno stato iniziale qualunque è

$$t = \sum_{n=1}^{n=\infty} A_n e^{-\beta_n \tau} \left( \cos \lambda_n x + \frac{H}{\lambda_n} \sin \lambda_n x \right)$$

nella quale  $\beta_n = a^2 \lambda_n^2 + h_t$  e dove  $\lambda_n$  è una radice dell'equazione

$$\tan \lambda_n L = \frac{2H\lambda_n}{\lambda_n^2 - H^2}$$

Si ha

$$0 < \lambda_1 L < \pi < \lambda_2 L < 2\pi \dots$$

Se  $t_0, t_1$  sono le temperature alle due estremità dell'asta, si ha

$$\begin{aligned} \frac{t_0 + t_1}{2} &= A_1 e^{-\beta_1 \tau} + A_3 e^{-\beta_3 \tau} + \dots \\ \frac{t_0 - t_1}{2} &= A_2 e^{-\beta_2 \tau} + A_4 e^{-\beta_4 \tau} + \dots \end{aligned}$$

Queste serie convergono molto rapidamente, tanto che basta prendere il primo termine, quando  $\tau$  non è troppo piccolo. Vediamo che osservando  $t_0$  e  $t_1$  in funzione del tempo e calcolando  $\beta_1$  e  $\beta_2$  si può, con un metodo di approssimazione, ottenere  $h$  e  $k$ .

F. Neumann ha esteso il suo metodo al caso di un corpo a forma di anello, di cui si scalda dapprima una zona; si osservano, nel raffreddamento dell'anello, le temperature di due punti diametralmente opposti e posti a diverse distanze dalla zona originariamente riscaldata in maniera diretta. Le dimensioni della sezione dell'anello devono essere piccole rispetto al suo diametro. Siano  $\sigma$  la lunghezza dell'asse dell'anello,  $t_1, t_2$  le temperature di un punto,  $t'_1, t'_2$  quelle dell'altro punto negli istanti  $\tau_1, \tau_2$ . Si deducono allora  $h$  e  $k$  delle formule

$$-\frac{hp}{s} = \frac{1}{\tau_1 - \tau_2} \log \frac{t_1 + t'_1}{t_2 + t'_2}$$

$$-\left(\frac{hp}{s} + \frac{4\pi^2}{\sigma}k\right) = \frac{1}{\tau_1 - \tau_2} \log \frac{t_1 - t'_1}{t_2 - t'_2}$$

Si possono pure impiegare delle sfere, osservando le temperature al centro e alla superficie. F. Neumann ha trovato i valori seguenti:

|       |       |        |       |          |       |                        |
|-------|-------|--------|-------|----------|-------|------------------------|
|       | Rame  | Ottone | Zinco | Palladio | Ferro |                        |
| $k =$ | 1,108 | 0,302  | 0,307 | 0,109    | 0,163 | $\frac{g}{cm \cdot s}$ |

I cattivi conduttori sono stati studiati sotto forma di sfere. F. Neumann ha determinato la quantità  $a^2 = k/\rho c$ , si veda (9) e (9,a), dove  $\rho$  è la densità,  $c$  la capacità termica della sostanza; ha trovato

|              |                  |         |          |         |         |                        |
|--------------|------------------|---------|----------|---------|---------|------------------------|
|              | Carbone di terra | Zolfo   | Ghiaccio | Gres    | Granito |                        |
| $k/\rho c =$ | 0,00116          | 0,00126 | 0,01145  | 0,01357 | 0,01094 | $\frac{cm^2}{s}$       |
| $k =$        | 0,00030          | —       | 0,00573  | —       | —       | $\frac{g}{cm \cdot s}$ |

H- F. Weber ha effettuato misure con il metodo di Neumann, utilizzando anelli; per i cattivi conduttori ha adottato la forma di spesse lastre rotonde. Hecht (1903) ha applicato lo stesso metodo per i cattivi conduttori. Uno studio teorico molto completo del metodo di F. Neumann e della sua applicazione sperimentale ai buoni conduttori è stato pubblicato da Glage (1905); egli ha trovato che esso può dare risultati esatti intorno a 0,5%.

IV. METODO DI ANGSTRÖM. - Un'estremità o la parte centrale di una lunga asta viene riscaldata alternativamente da un flusso di vapore e raffreddata da acqua fredda. Dopo un certo tempo, quando il riscaldamento e il raffreddamento sono stati ripetuti periodicamente un numero sufficiente di volte, si trova che negli altri punti dell'asta la temperatura oscilla così regolarmente tra due determinati limiti, ma diversi a seconda dei punti.

Supponiamo che il punto periodicamente riscaldato e raffreddato sia preso come origine delle ascisse e che la durata del periodo sia  $T$ . Il fenomeno può essere rappresentato dalla seguente soluzione dell'equazione (55):

$$t = \sum_{n=0}^{n=\infty} A_n e^{-\alpha_n x} \cos\left(\frac{2n\pi\tau}{T} - \beta_n x + \gamma_n\right) \quad (7.82)$$

dove le  $\alpha_n$  e  $\beta_n$  sono determinate dalle equazioni

$$\alpha_n \beta_n = \frac{n\pi}{a^2 T} \quad \alpha_n^2 - \beta_n^2 = \frac{h_t}{a^2} \quad (7.83)$$

e dove le  $A_n$  e  $\gamma_n$  dipendono dalla legge di variazione con il tempo della temperatura nel punto  $x = 0$ .

In due punti  $x$  e  $x + L$ , la temperatura osservata è una funzione del tempo che si può rappresentare con le serie

$$t(x) = \sum_{n=0}^{n=\infty} a_n \cos\left(\frac{2n\pi\tau}{T} + b_n\right)$$

$$t(x+L) = \sum_{n=0}^{n=\infty} a'_n \cos\left(\frac{2n\pi\tau}{T} + b'_n\right)$$

e si deve avere dalla (56)

$$\frac{a_n}{a'_n} = e^{\alpha_n L} \quad b_n - b'_n = \beta_n L$$

Quando si è così ottenuto i valori di  $\alpha_n$  e di  $\beta_n$  per ogni  $n$ , si calcolano dalla (57) le grandezze  $h$  e  $k$ .

Dumas ha svolto uno studio critico dettagliato del metodo di Angström. Angström ammette, tra l'altro, che la densità  $\rho$  e la capacità termica  $c$  della sostanza sono quantità indipendenti dalla temperatura. Ha trovato per  $a^2 = k/\rho c$ :

|       |                               |                  |
|-------|-------------------------------|------------------|
| Rame  | $a^2 = 1,163(1 - 0,001519t)$  | $\frac{cm^2}{s}$ |
| Ferro | $a^2 = 0,2409(1 - 0,002874t)$ | $\frac{cm^2}{s}$ |

Se si introduce per  $\rho$  e  $c$  i valori che risultano dalle esperienze di Fizeau e di Bede, si ottiene

|       |                             |
|-------|-----------------------------|
| Rame  | $k = 0,9394(1 - 0,001065t)$ |
| Ferro | $k = 0,1842(1 - 0,001562t)$ |

H. Weber ha condotto una serie di ricerche utilizzando il metodo Angström, perfezionato da F. Neumann: le due estremità dell'asta vengono riscaldate e raffreddate alternativamente, il riscaldamento di una delle estremità avviene contemporaneamente al raffreddamento dell'altra. Osservando la temperatura al centro e in due punti dell'asta, si può calcolare  $h$  e  $k$ . H. Angström ha effettuato misure comparative utilizzando i metodi di Angström e F. Neumann (metodo ad anello).

V. METODO DI F. KOHLRAUSCH (1899). — F. Kohlrausch ha indicato un metodo molto interessante per la misura diretta del rapporto  $k/\lambda$  della conducibilità termica rispetto alla conducibilità elettrica di un corpo. Siccome la grandezza  $\lambda$  si può misurare in modo molto preciso (volume IV), è possibile ottenere la grandezza  $k$  in unità assolute. Nella sua forma più semplice, questo metodo consiste in quanto segue: un corpo a forma di asta, la cui superficie laterale non cede calore, è percorso da una corrente elettrica che lo riscalda. Raggiunto lo stato stazionario, si misurano in tre punti dell'asta le tre temperature  $u_1, u_2, u_3$  e i tre potenziali  $v_1, v_2, v_3$ , o, più esattamente, le differenze di queste grandezze. Si trova che, in questo caso, si ha

$$\frac{\lambda}{k} = 2 \frac{u_1(v_2 - v_3) + u_2(v_3 - v_1) + u_3(v_1 - v_2)}{(v_1 - v_2)(v_2 - v_3)(v_3 - v_1)}$$

Se si scelgono i tre punti considerati a uguale distanza tra loro, in modo tale che  $u_1 = u_3$ , e si pone

$$u_2 - u_1 = u_2 - u_3 = U \quad v_1 - v_3 = 2(v_1 - v_2) = 2(v_2 - v_3) = V$$

si ottiene

$$\frac{k}{\lambda} = \frac{1}{8} \frac{V^2}{U}$$

dove  $k/\lambda$ , supposto indipendente dalla temperatura, rappresenta una media di tutti i valori di  $k/\lambda$  tra le temperature  $u_2$  e  $u_1 = u_3$ .



Jäger e Diesselhorst stabilirono la teoria di questo metodo e determinarono, per 23 aste metalliche, i valori di  $\lambda/k$  a temperature di  $18^\circ$  e  $100^\circ$ . Dalle misure della conducibilità elettrica  $\lambda$ , si poteva dedurre la conducibilità termica  $k$  per queste temperature e anche il coefficiente di temperatura della conducibilità termica. Quest'ultimo è risultato positivo per Al, Au, Pt, Pd, ghisa, costantana e manganina; è negativo per Cu, Ag, Ni, Zn, Cd, Pb, Sn, Fe, Bi e acciaio. Per i metalli puri, di solito è molto piccolo.

I valori di  $k/\lambda$  trovati per i metalli puri alla stessa temperatura differiscono molto poco, sebbene i valori di  $\lambda$  e  $k$  varino entro limiti molto ampi (da singolo a dieci volte). I valori di  $k/\lambda$  per Fe, Bi, costantana e manganina sono molto più grandi. Il coefficiente di temperatura di  $k/\lambda$  è risultato positivo e uguale a circa 0,004 per i metalli puri; questa quantità corrisponde al coefficiente di temperatura della resistenza elettrica ( $1/\lambda$ ).

VI. ALTRI METODI. - Kirchhoff e Hansemann hanno studiato lo stato termico variabile di cubi metallici di 140 mm di lato. Su una delle facce verticali di un tale cubo era diretto un rivolo d'acqua, la cui temperatura era di alcuni gradi superiore o inferiore alla temperatura iniziale del cubo. Tre canali, terminanti nell'asse del cubo normale di questa faccia, permettevano di seguire le variazioni di temperatura in tre punti interni del cubo. Le temperature sono state misurate con il metodo termoelettrico. La soluzione molto complicata di questo problema di stato variabile permette di calcolare, utilizzando le osservazioni così fatte, la quantità  $k$ . Kirchhoff e Hansemann hanno trovato che, per il ferro, il piombo e lo zinco, la grandezza  $a^2 = k/\rho c$  diminuisce quando la temperatura si innalza, cresce per il rame e per lo zinco è indipendente dalla temperatura.

Vari fisici hanno utilizzato metodi simili, ad esempio F. A. Schulze (1898), che procedette nel modo seguente: il corpo a forma di asta ha la temperatura zero dell'ambiente; ad una distanza da 4 a 10 cm da una delle estremità dell'asta è presente, in una piccola cavità, una coppia termoelettrica per la misura della temperatura. La stessa estremità dell'asta è irrorata, dall'istante  $\tau = 0$ , da un forte rivolo d'acqua, la cui temperatura è  $t_1$ . La coppia termoelettrica dà sul galvanometro, dopo  $\tau_1$  secondi, una determinata deviazione; si ottiene la stessa deviazione dopo  $\tau_2$  secondi, quando la temperatura dell'acqua è  $t_2$ ; il coefficiente di conducibilità  $k$  può essere calcolato mediante i valori  $t_1, t_2, \tau_1, \tau_2$ , per mezzo della soluzione seguente dell'equazione (55), che soddisfa la condizione al limite  $t = C$  per  $x = 0$ ,

$$t = \frac{1}{2}C \left\{ e^{\frac{x}{a}\sqrt{h_t}} U \left( \frac{x}{2a\sqrt{\tau}} + \sqrt{h_t\tau} \right) + e^{-\frac{x}{a}\sqrt{h_t}} U \left( \frac{x}{2a\sqrt{\tau}} - \sqrt{h_t\tau} \right) \right\}$$

da cui si ha

$$U(\lambda) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{\lambda}^{\infty} e^{-\lambda^2} d\lambda$$

Questa soluzione si può sviluppare secondo le potenze di  $h_t$ , e, fermandosi alla prima potenza, si ha

$$t = C \cdot U \left( \frac{x}{2a\sqrt{\tau}} \right) \left[ 1 - \varphi \left( \frac{x}{2a\sqrt{\tau}} \right) \frac{x^2}{a^2} h_t \right]$$

con

$$\varphi(\lambda) = \frac{\frac{e^{-\lambda^2}}{2\lambda} - \int_{\lambda}^{\infty} e^{-\lambda^2} d\lambda}{2 \int_{\lambda}^{\infty} e^{-\lambda^2} d\lambda}$$

Kirchhoff e Hansemann, nonché F. A. Schulze, ammisero che la superficie spruzzata dall'acqua prendesse esattamente la temperatura di quest'acqua. Grüneisen (1900) è stato il primo a mostrare che questa ipotesi non è valida e ne ha indicato il motivo: alla superficie irrorata aderisce un sottile strato di acqua immobile, che stabilisce una notevole differenza tra la temperatura dell'acqua e quella della superficie del corpo. Grüneisen ha si conseguenza modificato il metodo di F. A. Schulze, così da non aver più bisogno dell'ipotesi precedente. Ha anche determinato il

rapporto  $k/\lambda$  (della conducibilità termica alla conducibilità elettrica) e ha confermato che per le leghe (Cu - Ni) e i metalli impuri, questo rapporto ha valori maggiori rispetto ai metalli puri.

Schaufelberger (1902) ha determinato il salto di temperatura tra la superficie dell'estremità dell'asta e l'acqua irrigata, immergendo una delle estremità dell'asta in acqua a  $6,1^\circ$ , e l'altra in vapore a  $98,55^\circ$ , fino al raggiungimento dello stato stazionario. Ha trovato che le estremità dell'asta avevano temperature di  $12,75^\circ$  e di  $94,07^\circ$ ; i salti di temperatura erano quindi di  $6,65^\circ$  e  $4,48^\circ$ . Grüneisen ha sostituito l'irrigazione d'acqua con l'irraggiamento da una lastra incandescente di platino e questo metodo è stato applicato da Giebe. Successivamente (1905), Grüneisen ha stabilito la teoria dei due metodi (irrigazione e irraggiamento) e ha indicato un metodo grafico di calcolo. Con l'irraggiamento, le condizioni al contorno che devono essere aggiunte all'equazione (55) sono:

$$\begin{aligned} t &= 0 & \text{per } \tau &= 0 \\ \frac{\partial t}{\partial x} &= -C & \text{per } x &= 0 \end{aligned}$$

La soluzione è

$$t = \frac{C}{\frac{2}{a}\sqrt{h_t}} \left\{ e^{-\frac{x}{a}\sqrt{h_t}} U\left(\frac{x}{2a\sqrt{\tau}} - \sqrt{h_t\tau}\right) - e^{\frac{x}{a}\sqrt{h_t}} U\left(\frac{x}{2a\sqrt{\tau}} + \sqrt{h_t\tau}\right) \right\}$$

e, sviluppando secondo le potenze di  $h_t$

$$t = CxJ\left(\frac{x}{2a\sqrt{\tau}}\right) \left( \frac{e^{-\lambda^2}}{2\lambda} - \int_{\lambda}^{\infty} e^{-\lambda^2} d\lambda \right)$$

e

$$\varphi(\lambda) = \frac{1}{6} \left( \frac{e^{-\lambda^2}}{2\lambda^2\sqrt{\pi}J(\lambda)} \right) - 1$$

Affinché questa soluzione, così come la precedente relativa al metodo di irrigazione, possa esprimere il fenomeno, è necessario introdurre due costanti  $\xi$  e  $\eta$ , sostituendo  $x$  con  $x + \xi$  e  $t$  con  $t + \eta$ .

Schaufelberger: ha anche misurato  $k$  per il rame con il metodo di F. Kohlrausch e ha trovato in media  $k = 0,943$  unità C. G. S.

H. F. Weber porta un cilindro verticale di temperatura iniziale qualsiasi in uno spazio la cui temperatura è  $0^\circ$  e allo stesso tempo raffredda la base inferiore del cilindro con acqua a  $0^\circ$ . Osservando l'andamento nel tempo della temperatura di qualsiasi punto del corpo, è possibile determinare la conducibilità termica  $k$ . Beglinger ha studiato con questo metodo diversi tipi di ferro e Cellier diversi tipi di carboni.

L. Lorenz (di Copenaghen) ha determinato la conducibilità termica con due metodi. Il primo è simile al metodo di Forbes, con questa differenza che si applica, per la velocità di raffreddamento dell'asta, la formula (34). Il secondo metodo consiste in questo: si pone l'intera asta in uno spazio, la cui temperatura può variare ed essere portata fino a  $100^\circ$ . In questo spazio avviene l'ulteriore riscaldamento dell'asta a partire da un'estremità, e le temperature di  $n$  punti equidistanti vengono misurate con coppie termoelettriche. Siano  $t_1, t_2, t_3, \dots, t_n$  queste temperature, che si ottengono in funzione del tempo  $\tau$ . Dopo la soppressione della sorgente di calore, si osservano le temperature  $t'_1, t'_2, t'_3, \dots, t'_n$  degli stessi punti durante il raffreddamento dell'asta. L. Lorenz applica all'equazione (55) un procedimento di quadratura meccanica. Indichiamo con  $\varepsilon$  la distanza tra due punti successivi dell'asta, moltiplichiamo l'equazione (55) per  $dx$  e effettuiamo la doppia integrazione  $\int_0^{(n-2)\varepsilon} dx \int_x^{x+\varepsilon} dx$ . Per una funzione qualunque  $f(x)$ , si ha

$$\begin{aligned} \int_0^{(n-2)\varepsilon} dx \int_x^{x+\varepsilon} f(x) dx &= \varepsilon^2 \{ f(\varepsilon) + f(2\varepsilon) + \dots + f((n-2)\varepsilon) + \\ &+ \frac{1}{12}\varepsilon^2 \{ f(0) - f(\varepsilon) - f((n-2)\varepsilon) + f((n-1)\varepsilon) \} + \dots \end{aligned}$$

Ciò posto, sia

$$\begin{aligned} t_2 + t_3 + \dots + t_{n-1} &= S & t'_2 + t'_3 + \dots + t'_{n-1} &= S' \\ t_1 - t_2 + t_n - t_{n-1} &= \Delta & t'_1 - t'_2 + t'_n - t'_{n-1} &= \Delta' \end{aligned}$$

si ha allora

$$\varepsilon^2 \frac{dS}{dt} = a^2 \Delta - h_t \varepsilon^2 S \quad \varepsilon^2 \frac{dS'}{dt} = a^2 \Delta' - h_t \varepsilon^2 S'$$

da cui

$$a^2 = \frac{k}{\rho c} = \frac{\varepsilon^2}{\Delta - \Delta'} \left( \frac{dS}{dt} - \frac{dS'}{dt} \right)$$

Negli esperimenti di Lorenz, la distanza  $\varepsilon$  tra due punti era pari a 2 *cm*. Variando la temperatura dell'ambiente in cui si trova l'asta, è possibile determinare la quantità  $k$  a diverse temperature.

Diamo qui alcuni dei numeri ottenuti da Lorenz e da Kirchhoff e Hansemann; tutti i valori sono espressi in unità CGS:

| Sostanze  | Lorenz |        | Kirchhoff e Hansemann 15° |                       |
|-----------|--------|--------|---------------------------|-----------------------|
|           | 0°     | 100°   |                           |                       |
| Rame      | 0,7198 | 0,7226 | 0,4152                    |                       |
| Magnesio  | 0,3760 | 0,3760 | —                         |                       |
| Alluminio | 0,3445 | 0,3619 | 0,2545                    |                       |
| Zinco     | —      | —      | —                         | Diversi tipi di zinco |
|           |        |        |                           | I. 0,1418             |
|           |        |        |                           | II. 0,0964            |
|           |        |        |                           | III. 0,1375           |
| Ferro     | 0,1665 | 0,1627 | 0,1446                    |                       |
| Stagno    | 0,1528 | 0,1432 | 0,0793                    |                       |
| Piombo    | 0,0836 | 0,0764 | —                         |                       |
| Palladio  | 0,0700 | 0,0887 | —                         |                       |
| Antimonio | 0,0442 | 0,0396 | —                         |                       |
| Bismuto   | 0,0177 | 0,0174 | —                         |                       |

Secondo Lorenz,  $k$  aumenta per alcuni metalli all'aumentare della temperatura; per altri diminuisce, e per Mg non varia. Misure assolute della grandezza  $k$  sono state effettuate anche da Grey, Hall (per l'acciaio) e altri ancora.

Se consideriamo i risultati forniti dai vari autori, si vede facilmente che per quanto riguarda l'influenza della temperatura sulla conducibilità termica, cioè per quanto riguarda la quantità  $\alpha$  nella formula  $k = k_0 (1 + \alpha t)$ , regna ancora una grande incertezza. Soprattutto le osservazioni più antiche sono piene di contraddizioni. Così R. Lenz ha trovato, per Cu, Fe, ottone e palladio,  $\alpha > 0$  e quasi uguale ai corrispondenti valori per la conducibilità elettrica  $\lambda$ ; ha ottenuto, ad esempio, per il ferro,  $\alpha = 0,00405$ , mentre Lorenz dà  $\alpha < 0$ . Osmond ha trovato che, per la ghisa, la conducibilità  $k$  tra 100° e 200° è del 15% maggiore che tra 60° e 90°. Ho ottenuto, per il rame,  $\alpha = 0,000469$ , per l'ottone,  $\alpha = 0,000886$ , mentre Lorenz dà valori rispettivi  $\alpha = 0,000039$  e  $\alpha = 0,002445$ .

Abbiamo già accennato in precedenza che Jäger e Diesselhorst hanno trovato per i metalli puri valori di  $\alpha$  molto piccoli, a volte positivi, a volte negativi. Straneo (1898) ha anche riconosciuto che, per Cu e Fe,  $\alpha$  deve essere molto piccolo. È solo per le tre leghe: una lega di Cu e Zn, costantana e manganina e per il bismuto che Jäger e Diesselhorst hanno osservato valori maggiori di  $\alpha$ .

Giebe (1903) ha studiato la conducibilità del bismuto a basse temperature e ha trovato i seguenti valori (in unità CGS):

$$k = \begin{array}{ccc} +18^\circ & -79^\circ & -188^\circ \\ 0,0192 & 0,0252 & 0,0558 \end{array}$$

I primi due numeri danno  $\alpha = -0,003$ . Giebe ha utilizzato il metodo di Grüneisen, ma producendo, come da quest'ultimo immaginato, il riscaldamento di una delle superfici non con una corrente d'acqua, ma, come detto sopra, per irraggiamento da una lastra incandescente di platino.

Abbiamo già indicato i risultati delle ricerche più importanti riguardanti il rapporto  $k/\lambda$  della conducibilità termica rispetto alla conducibilità elettrica. Ricorderemo anche che, secondo Rietzsch (1900), il valore di  $k/\lambda$  è minore per il rame fosforoso e arsenioso (da 0 a 5%) che per i metalli puri, mentre abbiamo trovato, come già visto, un valore maggiore per le leghe. Quest'ultimo fatto è stato confermato anche da Van Aubel e Paillot (1895) per la costantana, il bronzo d'alluminio e la lega Fe + Ni. Cellier ha scoperto che  $k/\lambda$  ha valori molto diversi per i vari tipi di carbone. Quando la temperatura aumenta,  $k/\lambda$  aumenta e, per i metalli puri, il motivo è principalmente che  $\lambda$  diminuisce. Per il bismuto, Jäger e Diesselhorst avevano trovato il coefficiente di temperatura relativamente piccolo 0,0015; Giebe ha invece riconosciuto che per il bismuto  $k/\lambda$  non varia tra  $+18^\circ$  e  $-186^\circ$ , e che di conseguenza  $k/\lambda$  hanno gli stessi coefficienti di temperatura (negativi). Lorenz pensava che  $k/\lambda$  fosse proporzionale alla temperatura assoluta, ma questa è approssimativamente corretto solo per un certo gruppo di metalli puri (Cu, Au, Ag, Ni, Zn, Cd, Pb, Sn).

Holborn e Wien (1896) hanno pubblicato uno studio dettagliato di tutti i lavori relativi alla conducibilità termica dei metalli.

Considereremo, nel volume IV, l'azione del campo magnetico sulla conducibilità termica dei corpi.

VII. METODI DI MISURA DELLA QUANTITÀ  $k$  PER I CATTIVI CONDUTTORI DI CALORE. - Ci limiteremo quasi esclusivamente alle indicazioni bibliografiche. La conducibilità termica delle lastre è stata studiata da Herschell (minerali), Tyndal (legno), Lang (pietre, mattoni), Andrews (ghiaccio), Hopkins (minerali, cera), Lees (minerali, legno), Christiansen (vetro e marmo), Oddone (vetro), Géorgheffski (1903, materiali da costruzione), Peirce e Wilson (marmo) e altri.

Lodge ha proposto il seguente metodo: un'asta è tagliata in due parti; un'estremità di una delle parti è riscaldata e si studia la distribuzione delle temperatura nell'altra parte, dapprima quando tocca subito la prima parte, poi quando uno strato della sostanza da studiare viene interposto tra le due parti. Lees e Chorlton hanno utilizzato una modifica di questo metodo.

Helmersen e Littrow hanno utilizzato il metodo Biot-Despretz, Smith e Knott il metodo di Angström (resina e guttaperca). F. Neumann, Stefan, R. Weber, Yamagava, Stadler, H. Meyer, Hecut (1903), ecc. hanno studiato diverse sostanze sotto forma di sfere, cubi e cilindri. Lord Kelvin e Murray collocarono parallelepipedi di vari minerali con la base inferiore in stagno fuso; la base superiore era raffreddata dall'acqua. La temperatura è stata misurata all'interno di un tale parallelepipedo per mezzo di pinze termoelettriche introdotte in canali laterali.

Christiansen (1881) ha indicato il seguente metodo per la determinazione del rapporto dei coefficienti  $k$  relativi ai cattivi conduttori di calore. Tre lastre di rame A, B, C sono disposte parallelamente; i due estremi A e C sono mantenuti alle temperature  $t_1$  e  $t_3$ , e le piastre delle sostanze da confrontare riempiono i due intervalli. Quando si raggiunge lo stato stazionario, si misura la temperatura  $t_2$  della lastra di rame B. Se  $d_1$  e  $d_2$  sono le distanze tra le lastre di rame e quindi anche gli spessori delle lastre studiate, il rapporto cercato  $k_1 : k_2$  è dato dalla formula

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{d_1 t_2 - t_3}{d_2 t_1 - t_2}$$

Paalhorn ha confrontato in questo modo le conducibilità termiche del vetro e dell'aria.

Voigt irrorava una delle facce di una lastra da studiare con un corrente di acqua fredda, mentre l'altra faccia è a contatto con una certa quantità di acqua calda. Mediante la velocità di raffreddamento osservata in quest'acqua si può calcolare la quantità  $k$  per la piastra. Venske (1891) e Focke (1899) usarono questo metodo per il vetro.

Niven (1905) riscalda il corpo cilindrico, facendo passare una corrente elettrica attraverso un filo che occupa l'asse del cilindro. Misura con termoelementi la differenza  $\theta$  tra due punti, che sono rispettivamente alle distanze  $a$  e  $b$  dall'asse. Se  $q$  è il calore sviluppato nel filo per secondo e per centimetro di lunghezza, si ha

$$k = \frac{q}{2\pi\theta} \log \frac{b}{a}$$

Un metodo simile è stato utilizzato da Lees per determinare  $k$  a temperature molto basse. Indicheremo alcuni suoi numeri, essendo  $T$  la temperatura assoluta;  $k$  è espresso in unità C.G.S.

| Sostanze  | $T =$   |         |          |
|-----------|---------|---------|----------|
|           | 120°    | 180°    | 240° ass |
| Ghiaccio  | 0,0062  | 0,0058  | 0,0052   |
| Naftalina | 0,0013  | 0,0011  | 0,0009   |
| Anilina   | 0,0011  | 0,00086 | 0,0007   |
| Glicerina | 0,00078 | 0,00082 | 0,00076  |

Anche la misura della conducibilità termica della neve è di grande interesse per la Geofisica. Questa conducibilità è stata determinata da F. Neumann (1862), Andrews (1886), Hjelström (1889). Abels (1892) e Jansson (1901). Hjelström ha trovato  $k = 0,000508$  CGS per la densità  $\delta = 0,183$ ; ma sembra che questo valore sia troppo alto. Woelkow ha mostrato la grande influenza che deve avere la densità della neve. Abels ha ottenuto

$$k = 0,0068\delta^2 \text{ C.G.S.}$$

Jansson ha impiegato il metodo di Christiansen; si serviva, come corpo di confronto costante, di una lastra di vetro. La neve era poi sostituita dall'acqua e si ammetteva per questa a 11°, secondo Lees (1898)  $k = 0,00147$  CGS, di modo che si confrontava  $k$  per la neve e l'acqua. Jansson ha trovato in unità CGS

$$k = 0,00005 + 0,0019\delta + 0,006\delta^4$$

ciò che dà  $k = 0,00005$  per l'aria ( $\delta = 0$ ).

Okada (1905) ha determinato  $k$  e  $\delta$  a diverse profondità di uno strato di neve. I suoi valori 0,00028 e 0,00045 (per profondità differenti) sono meglio in accordo con la formula di Andrews che con quella di Jansson.

La conducibilità termica  $k$  di una miscela di  $p_1, p_2$  parti di due sostanze, di conducibilità  $k_1, k_2$  è stata studiata da numerosi fisici.

Lees (1900) ha trovato che  $k$  non si può calcolare con la regola delle mescolanze, ma è espresso dalla formula

$$k^n = \frac{(p_1 k_1^n + p_2 k_2^n)}{p_1 + p_2}$$

dove  $n$  è una costante. Maxwell (*Trattato dell'Elettricità e del Magnetismo*) ha introdotto l'espressione

$$k = \frac{2k_1 + k_2 + p(k_1 - k_2)}{2k_1 + k_2 - 2p(k_1 - k_2)} k_2$$

(il fattore  $k_2$  è stato omissso nel testo di Maxwell) per la resistenza elettrica specifica  $k$  di un mezzo non omogeneo, costituito da una sostanza di resistenza specifica  $k_2$ , nella quale sono distribuite sfere molto piccole in numero molto grande di resistenza specifica  $k_1$ ;  $p$  è il rapporto tra il volume delle sfere e il volume totale. Una formula del tutto analoga va applicata anche alla conducibilità termica, prendendo per  $k, k_1, k_2$  i valori reciproci. Lise Meitner (1906) provò la formula di Maxwell per l'unguento al mercurio, determinando la conducibilità della sostanza grassa pura e dell'unguento ( $p = 1/40$ ) con il metodo di Christiansen. L'accordo con la formula di Maxwell è stato molto soddisfacente.

Diamo, nella tabella seguente, alcuni numeri che possono essere confrontati con i valori di  $k$  relativi ai metalli. Per rame e argento,  $k$  è approssimativamente uguale a 1 unità C.G.S.

| Sostanze         | $k$     | Autori       |
|------------------|---------|--------------|
| Marmo            | 0,006   | Christiansen |
| Gesso            | 0,0022  | Herschell    |
| Quercia          | 0,0041  | Grassi       |
| Sughero          | 0,00013 | Lees         |
| Carbone di terra | 0,0003  | F. Neumann   |
| Ebanite          | 0,0004  | Lees         |
| Paraffina        | 0,00023 | R. Weber     |
| Cera             | 0,00009 | Forbes       |
| Zolfo            | 0,00045 | Lees         |
| Feltro           | 0,00009 | Forbes       |
| Carta            | 0,00031 | Lees         |
| Lana             | 0,00004 | Forbes       |
| Lana             | 0,00055 | Lees         |
| Seta             | 0,00022 | Lees         |
| Vetro            | 0,002   | in media     |
| Ghiaccio         | 0,005   | Mitchell     |

## 7. Conducibilità termica di corpi non isotropi

La conducibilità termica dei corpi non isotropi, ad esempio i cristalli di tutti i sistemi, tranne il sistema regolare, varia con la direzione. La teoria matematica della propagazione del calore nei cristalli è stata stabilita da Duhamel (1832), O. Bonnet (1848), G. G. Stokes (1851). Quando il calore si propaga in un corpo non isotropo, in generale non si può presumere che la direzione del flusso di calore in un punto debba essere normale alla superficie isoterma che passa per quel punto. L'ipotesi più semplice che si può fare è che le componenti  $Q_x, Q_y, Q_z$  del flusso di calore siano funzioni lineari delle componenti della caduta di temperatura:

$$\begin{aligned} Q_x &= -k_{11} \frac{\partial t}{\partial x} - k_{12} \frac{\partial t}{\partial y} - k_{13} \frac{\partial t}{\partial z} \\ Q_y &= -k_{21} \frac{\partial t}{\partial x} - k_{22} \frac{\partial t}{\partial y} - k_{23} \frac{\partial t}{\partial z} \\ Q_z &= -k_{31} \frac{\partial t}{\partial x} - k_{32} \frac{\partial t}{\partial y} - k_{33} \frac{\partial t}{\partial z} \end{aligned}$$

Poniamo

$$\begin{aligned} \lambda_1 &= \frac{1}{2} (k_{23} + k_{32}) & \lambda_2 &= \frac{1}{2} (k_{31} + k_{13}) & \lambda_3 &= \frac{1}{2} (k_{12} + k_{21}) \\ \mu_1 &= \frac{1}{2} (k_{23} - k_{32}) & \mu_2 &= \frac{1}{2} (k_{31} - k_{13}) & \mu_3 &= \frac{1}{2} (k_{12} - k_{21}) \\ X &= -\frac{\partial t}{\partial x} & Y &= \frac{\partial t}{\partial y} & Z &= -\frac{\partial t}{\partial z} \end{aligned}$$

abbiamo con Stokes

$$Q_x = P_x + R_x \quad Q_y = P_y + R_y \quad Q_z = P_z + R_z$$

dove

$$\begin{aligned} P_x &= k_{11}X + \lambda_3Y + \lambda_2Z & R_x &= \mu_3Y - \mu_2Z \\ P_y &= \lambda_3X + k_{22}Y + \lambda_1Z & R_y &= \mu_1Y - \mu_3Z \\ P_z &= \lambda_2X + \lambda_1Y + k_{33}Z & R_z &= \mu_2Y - \mu_1Z \end{aligned}$$

Il vettore  $(P_x, P_y, P_z)$  è normale nel punto  $(X, Y, Z)$  all'ellissoide

$$k_{11}x^2 + k_{22}y^2 + k_{33}z^2 + 2\lambda_1yz + 2\lambda_2zx + 2\lambda_3xy = m$$

dove  $x, y, z$  sono le coordinate correnti e  $m$  il risultato della sostituzione di  $X, Y, Z$  nel primo membro; la grandezza di questo vettore è uguale al prodotto del valore assoluto di  $m$  per l'inverso della distanza del centro dell'ellissoide dal punto  $(X, Y, Z)$ . Questo ellissoide è detto *ellissoide di conducibilità*; i suoi assi sono gli assi principali di conducibilità. Il vettore  $(R_x, R_y, R_z)$  è perpendicolare al piano determinato dal raggio vettore  $(X, Y, Z)$  e dal vettore i cui coseni direttori sono proporzionali a  $\mu_1, \mu_2, \mu_3$ ; il modulo di questo vettore è  $\sqrt{(X^2 + Y^2 + Z^2)(\mu_1^2 + \mu_2^2 + \mu_3^2)} \sin \varphi$ , dove  $\varphi$  è l'angolo compreso tra i vettori  $(X, Y, Z)$  e  $(\mu_1, \mu_2, \mu_3)$ . Se si prendono per assi di coordinate gli assi principali di conducibilità, i coefficienti  $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$  si annullano; scriveremo allora per semplificare  $k_1, k_2, k_3$  invece di  $k_{11}, k_{22}, k_{33}$ ; e designeremo con  $\omega_1, \omega_2, \omega_3$  le componenti del vettore  $(\mu_1, \mu_2, \mu_3)$  in un nuovo sistema di coordinate; abbiamo pertanto in questo caso

$$\begin{aligned} Q_x &= k_1X + \omega_3Y - \omega_2Z \\ Q_y &= k_2Y + \omega_1Z - \omega_3X \\ Q_z &= k_3Z + \omega_2X - \omega_1Y \end{aligned}$$

Le costanti  $k_1, k_2, k_3$  sono dette i *coefficienti principali di conducibilità termica*.

Si può stabilire, come già fatto per un corpo isotropo, l'equazione

$$c\rho \frac{\partial t}{\partial \tau} + \frac{\partial Q_x}{\partial x} + \frac{\partial Q_y}{\partial y} + \frac{\partial Q_z}{\partial z} = 0$$

da cui si deduce, quando si assumono come assi delle coordinate gli assi principale di conducibilità, l'equazione alle derivate parziali che seguono il moto del calore in un corpo isotropo:

$$ck_1 \frac{\partial^2 t}{\partial x^2} + k_2 \frac{\partial^2 t}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 t}{\partial z^2} = c\rho \frac{\partial t}{\partial \tau}$$

Ci limiteremo a indicare il risultato più importante ottenuto dallo studio di questa equazione. Consideriamo una sorgente puntiforme  $C$  di calore che, in un corpo isotropo, dà per superfici isoterme superfici sferiche di centro comune  $C$ . La stessa sorgente dà, in un corpo cristallino, per superfici isoterme, ellissoidi simili aventi gli stessi assi e il punto  $C$  come centro comune. Nei cristalli uniassiali, cioè nei cristalli dei sistemi quadratico ed esagonale, si ottengono ellissoidi di rivoluzione, nei cristalli biassiali ellissoidi con tre assi disuguali. I tre principali coefficienti di conducibilità termica  $k_1, k_2, k_3$  corrispondono alle direzioni degli assi di questi ellissoidi. *La direzione del flusso di calore in un punto non coincide generalmente con la normale alla superficie isoterma che passa per questo punto.*

I primi esperimenti, che hanno mostrato che la conducibilità termica dei corpi potrebbe non essere la stessa in direzioni diverse, lo sono dovute a De la Rive e a De Candolle; si riferiscono al legno e ne parleremo più avanti.

Uno studio sperimentale dettagliato della conducibilità termica dei cristalli è stato effettuato da Sénarmont con il metodo seguente. Ritaglia in un cristallo una lastra, nel mezzo del quale

produce un'apertura; introduce in questa apertura un sottile tubo argentato, piegato ad angolo retto a una certa distanza dalla lastra. La lastra disposta orizzontalmente era ricoperta da uno strato di cera mista a trementina; la parte orizzontale del tubo era allora riscaldata e si soffiava dell'aria nel tubo. La metà della piastra era quindi riscaldata dall'aria calda; il calore si propagava da questo luogo in tutte le direzioni sciogliendo la cera. La parte della superficie dove la cera si era sciolta era, anche dopo il raffreddamento, facilmente riconoscibile; era limitata da un'ellisse. Misurando la lunghezza dei semiassi di questa ellisse, e ripetendo l'esperimento con lastre tagliate in un cristallo lungo direzioni diverse, si poteva costruire un ellissoide isoterma e trovare la direzione e la dimensione relativa degli assi di questo ellissoide.

Meyer ha sostituito la cera con uno strato di doppio ioduro di rame e mercurio ( $Cu^2I^2 \cdot 2HgI^2$ ) che, come abbiamo visto in precedenza, cambia colore improvvisamente a  $70^\circ$ . Röntgen ha mostrato che è sufficiente, prima del riscaldamento, respirare pesantemente sulla superficie della lastra; la nebbia formata vaporizza col riscaldamento, ed i limiti della regione in cui avviene l'evaporazione sono facilmente riconoscibili diffondendosi sulla lastra della polvere di licopodio, che viene poi eliminato dai luoghi asciutti. Si ottiene così una linea di demarcazione molto netta.

È anche possibile produrre il riscaldamento con altri metodi, toccando, ad esempio, il centro della lastra con una punta metallica fortemente riscaldata; si può anche introdurre un filo, in un'apertura praticata al centro della lastra, e far passare una forte corrente elettrica in questo filo.

Se la lastra è spessa, si ottiene, con quest'ultimo procedimento di riscaldamento così come con il metodo di Sénarmont, un contorno ovoidale, ma non ellittico. Ciò si spiega con il fatto che il riscaldamento non è più prodotto da una sorgente puntiforme, ma da tutti i punti di un segmento di retta perpendicolare alla superficie della lastra; in questo caso, la superficie isoterma non ha più la forma di un ellissoide.

Von Lang, Jannettaz, Pape, Tyndall, Röntgen e altri hanno studiato un gran numero di cristalli. È stato riconosciuto che, nei cristalli del sistema regolare, la superficie isoterma è una sfera; nei cristalli uniassiali, si presenta come un ellissoide di rivoluzione, in cui l'asse di rivoluzione coincide con l'asse ottico del cristallo (Volume II). Questo ellissoide può essere allungato o appiattito, così come la superficie d'onda relativa al raggio straordinario. Nella maggior parte dei casi, ma non in tutti, la caratteristica degli ellissoidi termici e ottici è la stessa, ovvero sono entrambi allungati o appiattiti. Ci sono, tuttavia, delle eccezioni: così, ad esempio, lo spato calcareo e il berillo hanno ellissoidi termici allungati ed ellissoidi ottici appiattiti; avviene il contrario per il corindone. Ciò significa che la direzione della massima velocità di propagazione del calore corrisponde alla direzione della velocità più bassa del raggio straordinario e viceversa.

Il metodo di Sénarmont consente di determinare il rapporto tra le velocità di propagazione del calore in diverse direzioni all'interno di un cristallo. Le misure del valore assoluto della grandezza  $k$  per i cristalli sono state effettuate da Tuchschildt e Lees. Tuchschildt ha utilizzato il metodo di H. F. Weber (vedi più avanti la conducibilità termica dei liquidi). Ha trovato i seguenti valori numerici:

|  | Quarzo  | Spato calcareo |        |
|--|---------|----------------|--------|
|  | $k$     | $k$            |        |
| parallelamente all'asse                | 0,02627 | 0,00960        | g/cm·s |
| con un angolo di $45^\circ$ con l'asse | 0,02120 | 0,00863        |        |
| perpendicolarmente all'asse            | 0,01597 | 0,00787        |        |

Per il salgemma, si ha  $k = 0,01$  in tutte le direzioni. Lees ha impiegato il metodo di Lodge; ha trovato  $k = 0,0133$  per il salgemma e inoltre:



|                             | Quarzo | Spato calcareo |                            |
|-----------------------------|--------|----------------|----------------------------|
|                             | $k$    | $k$            |                            |
| parallelamente all'asse     | 0,0299 | 0,0100         | $\text{g/cm}\cdot\text{s}$ |
| perpendicolarmente all'asse | 0,0158 | 0,0084         |                            |

Daremo, per alcuni cristalli uniassiali il rapporto  $k_1 : k_2$ , riferendosi  $k_1$  alla direzione dell'asse,  $k_2$  a una direzione perpendicolare qualunque:

|           | $k_1/k_2$ |           | $k_1/k_2$ |
|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Grafite   | $\sim 4$  | Dolomite  | 1,10      |
| Antimonio | 2,56      | Tormalina | 1,35      |
| Anatasio  | 1,80      | Quarzo    | 0,58      |
| Tellurio  | 0,66      | Emeraude  | 0,81      |
| Cinabro   | 0,72      | Idocrase  | 0,90      |

La quantità  $k_1 : k_2$  per il bismuto cristallizzato presenta un notevole interesse; Lownds (1903) ha trovato

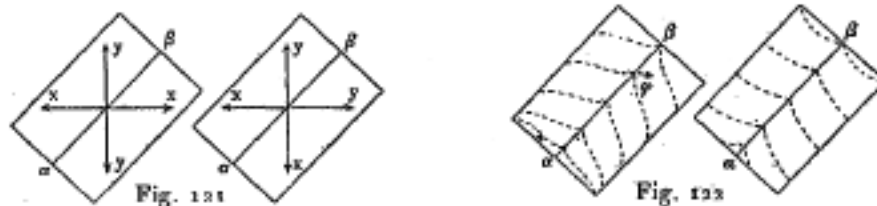
$$\frac{k_1}{k_2} = 0,704$$

mentre Perrot (1903) ottenne simultaneamente il valore

$$\frac{k_1}{k_2} = 0,745$$

più tardi, M. F. Jäger è giunto al valore notevolmente più piccolo 0,671.

W. Voigt ha presentato nel 1897 un metodo ingegnoso per la misura del rapporto tra le conducibilità termiche principali  $k_1, k_2, k_3$  in un cristallo.



Questo metodo è in definitiva identico al metodo di ricerca delle isoterme. In un cristallo, una lastra rettangolare è tagliata parallelamente ad uno dei tre piani principali dell'ellissoide di conducibilità, in modo che i lati della lastra formino angoli di  $45^\circ$  con gli assi principali  $xx, yy$  contenuti nel piano principale considerato (fig. 121, a sinistra), ai quali assi corrispondono, ad esempio, i valori  $k_1, k_2$ . Si taglia allora la lastra lungo la retta  $\alpha\beta$ , si gira una delle metà ottenute, che vengono poi incollate all'altra metà, come mostrato in figura 121 a destra. La lastra è ricoperta da un sottile strato di una sostanza facilmente fusibile; Voigt consiglia, come già accennato in precedenza, l'uso di acido elaidinico con una miscela da 0,1 a 0,5 di cera e trementina. Se la lastra è riscaldata dal bordo  $\alpha$ , la retta  $\alpha\beta$  rappresenta per simmetria la direzione del flusso di calore, che va dal punto  $\alpha$  al punto  $\beta$ ; Voigt crea quindi un determinato piano di simmetria termica nella sostanza cristallina e considera inoltre un flusso di calore di direzione nota. Le isoterme formano un angolo con il flusso che non è uguale a  $90^\circ$  e di conseguenza le isoterme della lastra hanno la forma di linee spezzate all'incontro della retta  $\alpha\beta$ ,

come mostrato in figura 122. Se si indica con  $\varphi$  l'angolo compreso tra le tangenti in un punto di  $\alpha\beta$ , si ha

$$\frac{k_2}{k_1} = \frac{1 \mp \tan \frac{\varphi}{2}}{1 \pm \tan \frac{\varphi}{2}}$$

i doppi segni si riferiscono ai casi  $k_2 > k_1$  e  $k_2 < k_1$ . L'angolo  $\varphi$  è facilmente misurabile, poiché le isoterme (limite dello strato fuso) sono molto nettamente delineate. Per una lastra di quarzo tagliata parallelamente all'asse, l'angolo  $\varphi$  è di circa  $30^\circ$ .

Il metodo di Voigt è particolarmente interessante perché sembra in grado di evidenziare il flusso rotatorio ( $R_x, R_y, R_z$ ) di cui si è parlato all'inizio di questo paragrafo. G. G. Stokes (1851) e Boussinesq (1868) stabilirono che se questo vettore ( $R_x, R_y, R_z$ ) esiste, si deve produrre nei cristalli una sorta di movimento a spirale del calore; ma gli esperimenti che Soret e Voigt (1903) hanno fatto su questo argomento hanno finora dato solo un risultato negativo.

Si osserva che il coefficiente  $k$  varia con la direzione non solo nei cristalli, ma anche nel vetro compresso (Sénarmont), nei minerali non cristallizzati che presentano facce di clivaggio, ed in particolare nel legno, che può essere considerato un corpo anisotropo disomogeneo.

Le esperienze di De la Rive e De CAandolle, di Tyndall, Knoblauch, Forbes, Less, Greiss, Louguinine, ecc. eseguite le une con il metodo Sénarmont, le altre con il metodo Biot-Despretz, hanno mostrato che  $k$  è massimo nella direzione delle fibre del legno, minimo perpendicolarmente a questa direzione, e che è necessario distinguere nella sezione di un tronco d'albero le direzioni radiali e quelle perpendicolari ad un raggio. Less, ad esempio, ha trovato, ponendo  $k = 100$  per il marmo (si ha approssimativamente per questa sostanza  $k = 0,0018 CGS$  secondo Forbes):

|   | Acero | Quercia |
|---|-------|---------|
| parallelamente alle fibre                       | 19,2  | 16,1    |
| perpendicolarmente alle fibre e lungo un raggio | 8,6   | 7,5     |
| perpendicolarmente alle fibre e a un raggio     | 8,5   | 8,6     |

Forbes ha ottenuto per il pino parallelamente alle fibre  $k = 0,00030 CGS$  e perpendicolarmente alle fibre  $k = 0,000088 CGS$ .

Tyndall dà i seguenti valori in unità arbitrarie:

| Legno    | parallelamente<br>alle fibre | perpendicolarmente<br>alle fibre e a un<br>raggio | perpendicolarmente<br>alle fibre e lungo<br>un raggio |
|----------|------------------------------|---|---|
| Quercia  | 34                           | 11,0  | 9,5   |
| Faggio   | 33                           | 10,8  | 8,8   |
| Bosso    | 31                           | 12,0  | 9,9   |
| Frassino | 27                           | 11,5  | 9,5   |
| Melo     | 26                           | 12,5  | 10,0  |
| Pino     | 22                           | 12,0  | 10,0  |

Louguinine ha studiato l'andamento della temperatura all'interno degli alberi nel corso dell'anno.

## 8. Conducibilità termica dei liquidi

Lo studio della conducibilità termica dei liquidi presenta particolari difficoltà; nel riscaldamento dal basso dei liquidi, per la loro estrema mobilità, si ha una convezione di calore dovuta alla risalita delle parti più calde. La conducibilità termica può quindi essere studiata in un liquido solo riscaldandolo dall'alto o raffreddandolo dal basso. È comunque molto piccola, come risulta dal seguente esperimento. Si versa dell'acqua fredda in una provetta e vi si deposita un pezzetto di ghiaccio, circondato da un filo in modo che rimanga sul fondo del recipiente. L'acqua può quindi essere portata a ebollizione nella parte superiore della provetta, senza che il ghiaccio fonda.

Le ricerche relative alla conducibilità termica dei liquidi sono state effettuate principalmente con i due metodi sostanzialmente differenti che seguono. Nel primo di questi metodi, una colonna liquida verticale viene riscaldata dall'alto o raffreddata dal basso e si determina la temperatura stazionaria o variabile dei vari strati orizzontali di questa colonna. Nel secondo metodo, il liquido viene interposto sotto forma di un sottile strato tra due lastre metalliche orizzontali, di cui si osservano le temperature; questo è il metodo della lamina liquida. Inoltre, ci sono anche i metodi particolari di Winkelmann e Grätz.

I. METODO DELLA COLONNA. - I primi esperimenti sono stati effettuati con il metodo della colonna liquida. Rumford aveva dedotto dalle sue osservazioni che l'acqua non possedeva alcuna conducibilità termica. Ma i successivi esperimenti di Nicholson, Murray, Pictet, T. Thomson e altri hanno dimostrato l'esistenza di una trasmissione interna di calore in una colonna liquida verticale riscaldata dall'alto. I primi esperimenti precisi si devono a Despretz, che ha cercato di applicare il suo metodo indicato sopra. Si versa dell'acqua in un recipiente cilindrico di legno e vi si introduce un recipiente di rame, in modo che il fondo di questo secondo contenitore tocchi la superficie dell'acqua nel primo. Nel recipiente di rame, l'acqua calda viene versata e rinnovata ogni 5 minuti. Sei termometri orizzontali attraversano la parete laterale del cilindro di legno, in modo che i loro bulbi siano sull'asse di quest'ultimo. Lo stato stazionario si stabilisce dopo 36 ore. Si constata che la temperatura può essere espressa dalla formula  $t = Ae^{-ax}$ , dove  $x$  è la coordinata verticale dello strato. Paalzow, che si è servito dello stesso metodo, ha determinato la grandezza

$$2n = \frac{(\Theta_1 + \Theta_3)}{\Theta_2}$$

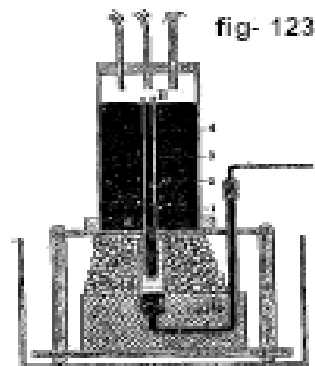
(cfr. 37,a); si è accontentato di classificare i liquidi in ordine di conducibilità termica decrescente. Bottomley versava acqua calda direttamente su una tavoletta di legno galleggiante sulla superficie di una colonna d'acqua. Una carenza nel metodo di Despretz e dei suoi successori è che la parete in legno del cilindro conduce calore anche agli strati inferiori della colonna liquida e, quindi, il riscaldamento osservato non è dovuto esclusivamente alla conducibilità termica del liquido. Il metodo di Bottomley presenta anche altre particolari fonti di errore; non sorprende quindi che abbia dato per l'acqua  $k = 0,0002 \text{ CGS}$ , mentre il valore esatto è sei volte maggiore. Anche gli esperimenti del Chree, che ha determinato la temperatura dei diversi strati di una colonna liquida utilizzando un filo di platino, di cui misurava la resistenza elettrica, hanno dato risultati poco concordanti; tuttavia la media delle misure di Chree, che è  $k = 0,00124 \text{ CGS}$  per l'acqua a  $18^\circ$ , può essere considerata abbastanza vicina alla verità.

Angström ha determinato la quantità  $k$  per il mercurio, utilizzando il suo metodo di riscaldamento e raffreddamento periodico; un tubo di vetro verticale del diametro di  $3,6 \text{ mm}$  era riempito di mercurio. Angström ha trovato a  $50^\circ$  per il mercurio  $k = 0,0177 \text{ CGS}$ . Lundquist (1860) fu il primo a dare, con lo stesso metodo, valori precisi della quantità  $k$  per diversi liquidi che collocò anche in tubi di vetro verticali. Diamo di seguito i numeri che ha ottenuto a  $40^\circ$ :

| Liquido                | Densità | $k \frac{g}{cm \cdot s}$ |
|------------------------|---------|--------------------------|
| Acqua                  | 1       | 0,001555                 |
| Soluzione di $SO^4Zn$  | 1,237   | 0,001643                 |
| Soluzione di $SO^4Zn$  | 1,252   | 0,001582                 |
| Soluzione di $SO^4Zn$  | 1,382   | 0,001582                 |
| Soluzione di $NaCl$    | 1,178   | 0,001492                 |
| Soluzione di $SO^4H^2$ | 1,123   | 0,001500                 |
| Soluzione di $SO^4H^2$ | 1,207   | 0,001447                 |
| Soluzione di $SO^4H^2$ | 1,372   | 0,001257                 |

H. F. Weber ha dedotto dalle osservazioni di Lundquist valori leggermente diversi, per la soluzione di  $SO^4Zn$ , introducendo un valore più esatto della capacità termica di questa soluzione. Così ha trovato, per una soluzione di densità 1,382,  $k = 0,001437$ .

Berget ha determinato la conducibilità termica del mercurio con il metodo del cilindro di guardia. Il suo dispositivo è rappresentato in figura 123. Consiste di un calorimetro a ghiaccio Bunsen, il cui serbatoio è allungato a forma di tubo (AB); la lunghezza di questo tubo, contata da A, è di 20 cm, il suo diametro di 1,3 cm. Il tubo passa attraverso una lastra di ferro orizzontale, sotto la quale c'è del ghiaccio, che circonda il recipiente stesso del calorimetro. Il tubo di vetro AB è circondato da un tubo leggermente più alto di 6 cm di diametro, che contiene, come AB, mercurio. Questo cilindro è provvisto di un coperchio attraversato da tre tubi; il vapore acqueo bollente entra attraverso due di questi tubi e fuoriesce dal terzo. Quattro fili orizzontali in ferro 1, 2, 3, 4 penetrano fino all'asse del tubo AB; sono isolati e solo le loro estremità (in AB) sono nude.



Ogni coppia di fili forma con il mercurio un elemento termoelettrico, la cui forza elettromotrice serve a misurare la differenza di temperatura tra due punti. Berget si è assicurato, con esperimenti preliminari, che tutti punti di uno strato orizzontale nel tubo AB abbiano la stessa temperatura. Appena ottenuto lo stato termico stazionario, ha misurato la quantità di calore  $Q$ , che è trasmessa al calorimetro nell'unità di tempo, osservando lo spostamento dell'estremità della colonna di mercurio nel sottile tubo orizzontale. La grandezza  $k$  era calcolata dalla formula

$$k = \frac{Qd}{s(t_1 - t_2)}$$

nella quale  $s$  indica l'area della sezione del tubo AB,  $t_1 - t_2$  la differenza di temperatura in due punti distanti di  $d$ . Per una temperatura media di  $50^\circ$  dell'intera colonna, Berget ha ottenuto  $k = 0,02015$ . La quantità  $Q$  è la stessa in tutte le sezioni del tubo AB. Misurando  $t_1 - t_2$  in diversi segmenti di questo tubo, Berget fu in grado di determinare l'influenza della temperatura su  $k$ . Trovò che, nella formula  $k = k_0(1 + \alpha t)$ , il coefficiente di temperatura  $\alpha = 0,001267$ . Tra

0° e 300° ottenne  $\alpha = -0,00045$ . La conducibilità termica del mercurio diminuirebbe al crescere della temperatura.

Berget ha pure determinato il coefficiente  $k$  del mercurio con un altro metodo: si accorciava e si allargava la colonna di mercurio e si determinava la quantità  $Q$  di calore trasmesso mediante la diminuzione di peso di un cilindro di ghiaccio, che toccava, nella parte bassa, una lastra di ferro che fungeva da base per la colonna di mercurio. Questo metodo lo ha portato al valore  $k = 0,02001$ .

È difficile dire se, negli esperimenti di Berget, le correnti verticali di mercurio nel tubo AB siano state evitate. Gli esperimenti di Wachsmuth hanno dimostrato l'esistenza certa di tali correnti in colonne di liquidi meno densi, riscaldate dall'alto. Wachsmuth utilizzava liquidi colorati, che perdevano il loro colore con il calore, ad esempio una soluzione diluita di iodio in pasta di amido, il cui colore blu scompare tra 30° e 70° a seconda della concentrazione della soluzione. Quando si riscalda il liquido dall'alto, appaiono chiaramente moti vorticosi, nei quali il liquido più freddo sale e quello più caldo scende. Questi moti non cessano quando la colonna di liquido è circondata da un anello di guardia secondo il metodo Berget. Gli esperimenti di Wachsmuth hanno portato all'abbandono generale del metodo della colonna liquida.

II. METODO DELLA LAMINA LIQUIDA. - Guthrie ha applicato per primo questo metodo; interpose uno strato del liquido allo studio tra le basi, disposte orizzontalmente e contrapposte, di due coni cavi. Il cono superiore era attraversato da una corrente di vapore, mentre il cono inferiore, con la punta rivolta verso il basso e munito di manometro ad acqua, serviva da termometro ad aria. Guthrie ha fatto confronti per quanto riguarda il riscaldamento dell'aria, quando le basi dei coni si toccano e quando uno strato liquido è tra di loro. Ha scoperto che la glicerina conduce il calore 3,84 volte peggio dell'acqua, l'alcool 10 volte e il cloroformio 12 volte e che le soluzioni saline conducono il calore meglio dell'acqua.

Lees (1898) ha effettuato, con questo metodo, una misura molto accurata di  $k$  e del coefficiente di temperatura  $\alpha$  di questa grandezza, per diversi liquidi. Ha ottenuto i seguenti numeri:

| Liquido             | $k$ CGS | $\alpha$ (tra 25° e 45°) |
|---------------------|---------|--------------------------|
| Acqua (11°)         | 0,00147 | -0,0055                  |
| Alcool metilico 11° | 0,00052 | -0,0034                  |
| Alcool etilico 11°  | 0,00046 | -0,0058                  |
| Glicerina 20°       | 0,00070 | -0,0044                  |
| Acido acetico 11°   | 0,00043 | —                        |

H. F. Weber ha sviluppato il metodo della lamina liquida. Due lastre circolari di rame erano poste orizzontalmente una sopra l'altra, a pochi millimetri di distanza. L'intervallo era riempito dal liquido da studiare, che si manteneva sotto l'influenza della capillarità. L'intero sistema era posizionato sulla superficie orizzontale di un grosso pezzo di ghiaccio; la graduale variazione della temperatura della piastra superiore è stata misurata mediante una pila termoelettrica. Tali misure hanno consentito di calcolare  $k$  per la lamina liquida interposta; ma Lorberg ha mostrato che la formula utilizzata da H. F. Weber deve essere sostituita da una più complessa, di modo che i valori numerici dati da Weber devono subire una correzione. Weber ha ottenuto, ad esempio per l'acqua, ponendo  $k = k_0 (1 + \alpha t)$

$$k = 0,00120 \quad \alpha = 0,00786$$

mentre i calcoli di Lorberg fatti sulle osservazioni di Lorberg danno

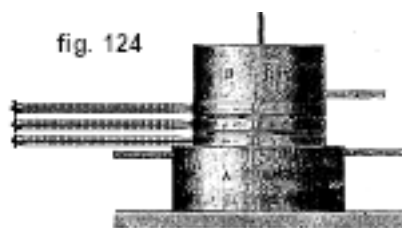
$$k = 0,00138 \quad \alpha = 0,00494$$

La legge stabilita da Weber che la grandezza  $k/\delta c$ , indicando  $\delta$  il peso specifico e  $c$  la capacità termica dell'unità di volume del liquido, ha approssimativamente lo stesso valore per tutti i liquidi, non può quindi essere considerata certa. In un lavoro più recente (1885), Weber ha studiato il significato teorico di questa legge e l'ha trovata confermata in 46 liquidi. Nel frattempo, tuttavia, sono state sollevate diverse obiezioni contro il primo lavoro di Weber da parte di Lorberg e Grätz. Weber è giunto in particolare alla conclusione che la conducibilità termica dei liquidi è indipendente dal loro attrito interno. Questo risultato è stato confermato da Wachsmuth; questi ha ottenuto, per l'acqua pura a  $4,1^\circ$ ,  $k = 0,00129$ ; per l'acqua contenente l'1% di gelatina (quantità sufficiente per la coagulazione), ha trovato, in due esperienze,  $k = 0,00131$  e  $k = 0,00128$ , cioè lo stesso numero dell'acqua pura. Per una soluzione al 5%, si ha già  $k = 0,00116$ .

Nel 1893, H. F. Weber ha modificato la sua formula; ha trovato

$$\frac{k}{\rho c} \sqrt[3]{\frac{m}{c}} = \text{cost}$$

indicando  $m$  il peso molecolare,  $c$  il calore specifico dell'unità di volume,  $\delta$  la densità del liquido. Van Aubel, avendo voluto verificare questa legge per mezzo dei valori dati da Lees, ha riconosciuto che essa non si confermava né per i liquidi puri (acqua, glicerina, acido acetico), né per le loro miscele.



De Heen ha leggermente modificato il metodo di Weber; ha preso lastre di rame più spesse e ha misurato, utilizzando tre coppie termoelettriche, la caduta di temperatura nella piastra inferiore e la temperatura della piastra superiore. Un'altra modifica consiste nel metodo di Christiansen che, al posto di due lastre di rame, ne ha usate tre (raggio 13, 14 cm, spessore 9 mm), separate l'una dall'altra da pezzetti di vetro. L'intero sistema è posto sul recipiente di rame A (fig. 124), attraversato da un flusso di acqua fredda; sulla lastra superiore poggia un recipiente simile B, attraversato da acqua calda. Tre termometri a mercurio, introdotti lateralmente nelle lastre di rame, servono per la misura delle rispettive temperature  $t_1, t_2, t_3$  di queste lastre. Gli strati dei due liquidi, di cui si devono confrontare le conducibilità termiche  $k_1, k_2$ , si trovano tra le lastre. Indichiamo con  $d_1, d_2$  e gli spessori di questi strati; si ha evidentemente

$$k_1 = \frac{t_1 - t_2}{d_1} = k_2 \frac{t_2 - t_3}{d_2}$$

da cui si deduce la formula già presentata

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{d_1 (t_2 - t_3)}{d_2 (t_1 - t_2)}$$

Christiansen e Winkelmann hanno introdotto una formula più esatta.

Stankewitsch ha studiato la conducibilità termica di un gran numero di liquidi organici con il metodo di Christiansen. Henneberg ha confrontato con lo stesso metodo le conducibilità termiche di miscele di acqua e alcool, e ha ottenuto per tali esse un valore di  $k$  inferiore per l'acqua e maggiore per l'alcool. La legge di Weber non è confermata dagli esperimenti di Henneberg.

Jäger ha confrontato allo stesso modo la conducibilità termica delle soluzioni saline con quella del vetro, che riempiva uno degli intervalli. Ha usato coppie termoelettriche per misurare le temperature. I suoi esperimenti che hanno dato, per soluzioni saline, un valore di  $k$  minore per l'acqua, confermano la legge di Weber.

Wachsmuth ha eseguito esperimenti con il metodo di H. F. Weber. Abbiamo già detto che ha ottenuto per l'acqua  $k = 0,001294 \text{ CGS}$ . Ha pure determinato la grandezza  $k$  per dieci diversi tipi di oli e balsami: diamo qui alcuni dei suoi numeri:

|                    | $k$     |                  | $k$     |
|--------------------|---------|------------------|---------|
| Balsamo Copaiba    | 0,00026 | Olio di papavero | 0,00039 |
| Balsamo del Canada | 0,00026 | Olio di ricino   | 0,00043 |
| Olio d'oliva       | 0,00039 | Olio di nocciole | 0,00035 |
| Olio di sesamo     | 0,00039 |                  |         |

Questi numeri denotano nuovamente l'assenza della relazione tra la conducibilità  $k$  e l'attrito interno nei liquidi.

Citeremo infine l'interessante lavoro di Barus, che ha confrontato con il metodo di Weber la grandezza  $k$  per il timolo ( $C^{10}H^{14}O$ ) allo stato solido e liquido. Egli ha trovato

Per il timolo solido a  $12^\circ$      $k = 0,000359 \text{ CGS}$   
 Per il timolo liquido a  $13^\circ$      $k = 0,000313$

La differenza è del 13%. Se si introducono  $c$  e  $\delta$ , si ha, per  $a^2 = k/c\delta$ :

Per il timolo solido a  $12^\circ$      $a^2 = 0,001077$   
 Per il timolo liquido a  $13^\circ$      $k = 0,000691$

La differenza cresce già al 36%.

Esistono molte varianti del metodo della lamina liquida. Così Wachsmuth (1901) pone il liquido tra due lastre di rame parallele; quella superiore è riscaldata da un getto d'acqua e quella inferiore è su un pezzo di ghiaccio. La quantità di calore  $Q$ , che attraversa il liquido nell'unità di tempo, è determinata dalla quantità di ghiaccio fuso e  $k$  si calcola mediante la formula

$$k = \frac{Q}{t_1 - t_2} \frac{d}{S}$$

dove  $d$  è lo spessore della lamina liquida,  $S$  la sua superficie,  $t_1, t_2$  le temperature delle due lastre di rame. Wachsmuth ha mostrato che applicando il suo metodo, si può determinare sia  $k$  che la conducibilità elettrica  $\lambda$ . Fritz Kohlrausch (1904) ha determinato con questo metodo le quantità  $k$  e  $\lambda$  per l'acqua e le soluzioni di  $KCl$ ,  $H^3BO^3$  e acido tricloraacetico ( $C^2HCl^3O^2$ ). Ha trovato che  $k$  e  $\lambda$  diminuiscono al diminuire della concentrazione e che in soluzioni diverse a un valore maggiore di  $\lambda$  corrisponde anche un valore maggiore di  $k$ .

Milner e Chatlock (1899) hanno utilizzato un metodo interessante; hanno variato lo spessore della lamina liquida, così da poter calcolare  $k$  con la formula precedente per mezzo di due osservazioni, purché sia nota la differenza  $d_1 - d_2$ .

H. Weber (1903) riscalda il liquido dall'alto per mezzo di un recipiente contenente paraffina liquida, nella quale si trova una bobina di filo di nichelina attraverso il quale passa una corrente elettrica. Al di sotto del liquido si trova ghiaccio fondente. All'interno del liquido si pone, una sopra l'altra alla distanza  $d$ , le saldature di una coppia termoelettrica, che dà la differenza  $t_1 - t_2$ . La quantità di calore  $Q$  è calcolata dalla legge di Joule, per mezzo dell'intensità della corrente e della differenza di potenziale. R. Weber ha trovato per esempio i seguenti valori in unità C.G.S.:

|          | $k$      |           | $k$      |
|----------|----------|-----------|----------|
| Acqua    | 0,00131  | Glicerina | 0,000656 |
| Petrolio | 0,000382 | Mercurio  | 0,0197   |

III. METODI DI WINKELMANN E DI GRÄTZ. - Winkelmann pone il liquido nell'intervallo compreso tra due cilindri di rame concentrici. Il cilindro esterno è circondato da una miscela di ghiaccio e acqua e un agitatore anulare munito di piccole spazzole spazza costantemente la superficie del cilindro, come negli esperimenti di Péclet. Il cilindro interno è riempito d'aria; dal suo coperchio esce un tubo, piegato due volte ad angolo retto (verso l'alto, orizzontalmente, verso il basso) e immerso per la sua estremità inferiore nel mercurio, che sale verso l'alto per il raffreddamento graduale dell'aria. Osservando la velocità di questo raffreddamento, si può calcolare la conducibilità  $k$  del liquido dato. Winkelmann ha utilizzato tre dispositivi, nei quali lo spessore  $d$  dello strato liquido era uguale a 0,205 mm, 0,259 mm e 0,495 mm. Ha trovato che i valori di  $k$  così ottenuti dipendono da  $d$ ; i numeri sono per l'acqua  $k = 0,001040$ ,  $k = 0,00161$  e  $k = 0,001416$ . È evidente che in questo metodo le correnti all'interno del liquido non vengono completamente evitate. Il dispositivo con la più piccolo valore di  $d$  ha dato i seguenti numeri:

|                             | $k$      |
|-----------------------------|----------|
| Acqua                       | 0,001040 |
| Soluzione di NaCl (33 1/3%) | 0,001085 |
| Soluzione di KCl (20%)      | 0,001115 |
| Alcool                      | 0,000491 |
| Solfuro di carbonio         | 0,000595 |
| Glicerina                   | 0,000674 |

Questo lavoro ha suscitato una controversia tra Winkelmann, H. F. Weber e Oberbeck. Betz ha utilizzato un metodo simile, ma la sua ricerca ha anche provocato una critica abbastanza forte da parte di H.F. Weber.

Grätz ha utilizzato un metodo del tutto originale. Il liquido, la cui temperatura iniziale è  $t_1$ , scorre attraverso un lungo tubo metallico sottile, immerso in acqua la cui temperatura  $t_0$  è minore di  $t_1$ . Si misura la temperatura  $t_2$  alla quale il liquido si raffredda mentre scorre attraverso il tubo. La formula complicata

$$a^2 = \frac{k}{\delta c} = \frac{2W}{\pi l \mu^2} \log \left( p \frac{t_1 - t_2}{t_2 - t_0} \right)$$

che non stabiliamo, dà la grandezza cercata  $k$ . In questa formula,  $\delta$  indica la densità,  $c$  la capacità termica del liquido;  $W$  è il volume del liquido che scorre in un secondo,  $l$  la lunghezza del tubo in centimetri;  $\mu$  e  $p$  sono due costanti:  $\mu = 2,7043$ ,  $p = 0,81747$ .

Grätz ha studiato alcune soluzioni, glicerina, alcool, etere, petrolio, trementina e solfuro di carbonio.



N. Slouguinoff ha indicato un metodo per determinare il rapporto tra i coefficienti  $k$  relativi allo stato solido e allo stato liquido di una data sostanza.

Th. Th. Pètrouschewski ha fornito un metodo per confrontare le conducibilità  $k$  per corpi liquidi e solidi, che si basa sull'osservazione dell'aumento di lunghezza di un'asta o dell'aumento di volume di un liquido versato in un cilindro di vetro, quando l'asta o la colonna liquida è riscaldata da un'estremità.

Jäger ha cercato di stabilire una teoria cinetica della conducibilità termica dei liquidi, analoga alla teoria cinetica della conducibilità termica dei gas creata da Clausius e che sarà esposta in seguito. Indicheremo qui uno dei risultati della teoria di Jäger. Possiamo scrivere che la forza viva  $\frac{1}{2}mv^2$  di una molecola, la cui massa è  $m$  e velocità  $v$ , è funzione della temperatura della forma

$$\frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2}mv_0^2(1 + \gamma t)$$

Sia  $\eta$  il coefficiente d'attrito interno; la teoria di Jäger conduce alla formula

$$\frac{k}{\eta} = \frac{1}{2}\gamma v_0^2$$

Il membro di destra può assumere valori molto diversi per i vari liquidi, ciò che spiega l'assenza della relazione semplice tra  $k$  e  $\eta$ . La grandezza  $\frac{1}{2}\gamma v_0^2$ , uguale all'aumento dell'energia cinetica dell'unità di massa per un incremento di temperatura di  $1^\circ$ , è evidentemente inferiore alla capacità termica  $c$ . Dobbiamo quindi avere, per tutti i liquidi

$$\frac{k}{\eta} < c$$

Questa diseguaglianza di verifica, come mostra la tabella seguente:

| Liquidi     | $k$      | $\eta$ | $k/\eta$ | $c$   |
|-------------|----------|--------|----------|-------|
| Acqua       | 0,00124  | 0,0130 | 0,095    | 1,000 |
| Alcool      | 0,000487 | 0,0153 | 0,032    | 0,566 |
| Etere       | 0,000405 | 0,0026 | 0,156    | 0,520 |
| Cloroformio | 0,000367 | 0,0065 | 0,056    | 0,233 |

Poiché la conducibilità termica  $k$  dell'acqua è di particolare interesse, riuniremo qui i valori di questa grandezza (in unità C.G.S.) trovati dai diversi autori:

|                          | $k$     |                |
|--------------------------|---------|----------------|
| Lundquist (1869)         | 0,00156 | a $40,8^\circ$ |
| Winkelmann (1874)        | 0,00154 | a $14^\circ$   |
| E. F. Weber (1880)       | 0,00143 | a $23,6^\circ$ |
| E. F. Weber (1880)       | 0,00124 | a $4,1^\circ$  |
| Grätz (1885)             | 0,00157 | a $30^\circ$   |
| Chree (1887)             | 0,00124 | a $18^\circ$   |
| Lees (1898)              | 0,00147 | a $11^\circ$   |
| Milner e Chatlook (1899) | 0,00143 | a $20^\circ$   |
| R. Weber (1903)          | 0,00131 | —              |
| Fritz Kohlrausch (1904)  | 0,00122 | —              |

Per le soluzioni normali in acqua, Fritz Kohlrausch ha ottenuto

|                            | $k$     |
|----------------------------|---------|
| Soluzione di KCl           | 0,00177 |
| Soluzione di $C^2HCl^3O^2$ | 0,00194 |
| Soluzione di $H^3BO^3$     | 0,00140 |

## 9. Conducibilità termica dei gas

La questione della conducibilità termica dei gas è stata oggetto non solo di numerose ricerche sperimentali, ma anche di approfonditi studi teorici. La conduzione del calore da uno strato gassoso più caldo a uno strato contiguo più freddo appare come il risultato del passaggio da uno strato all'altro di molecole, che si muovono in questi due strati con una forza viva media disuguale, di modo che questa e di conseguenza anche la temperatura devono aumentare nello strato più freddo, diminuire nello strato più caldo. Stabilito lo stato termico stazionario, la perdita nello strato caldo è coperta dall'afflusso di energia proveniente dallo strato ancora più caldo che lo precede: invece l'energia portata nello strato freddo viene trasmessa allo strato ancora più freddo che lo segue. Cl. Maxwell, Clausius, Boltzmann, Stefan, Von Lang, O. E. Meyer, Burbury e altri si sono occupati dello studio teorico molto complesso di questa questione.

Tutte le teorie hanno portato a questo ragguardevole risultato che la conduttività termica dei gas è indipendente dalla loro pressione, che di conseguenza la grandezza  $k$  non varia nella rarefazione di un gas. Avremo più di una volta l'occasione di tornare su questa importante legge. Va da sé che a un certo grado di rarefazione molto grande, questa legge non deve essere vera, come nel caso di leggi analoghe relative all'influenza della pressione sull'attrito interno e la velocità del suono nei gas. Le conclusioni teoriche si basano sul presupposto che il numero di molecole del gas in un dato volume sia molto grande; questa ipotesi permette di sostituire le somme di termini in numeri finiti con gli integrali. Le conclusioni stabilite con l'aiuto di questa supposizione cessano quindi nello stesso momento di essere vere.

Si può spiegare nel modo seguente che la conducibilità termica  $k$  dei gas è indipendente dalla loro pressione. Se la pressione diventa  $n$  volte più piccola, il numero di molecole che passano da uno strato all'altro diventa allo stesso tempo volte più piccolo; ma nello stesso tempo la lunghezza del loro cammino medio diventa  $n$  volte maggiore, e di conseguenza le molecole penetrano da uno strato nello strato vicino a una profondità  $n$  volte maggiore; la quantità totale di energia trasmessa rimane quindi la stessa di prima della diminuzione della pressione. Interessanti esperimenti di Crookes hanno confermato questo risultato della teoria. Il bulbo di un termometro, circondato da un involucro di vetro in cui si può creare il vuoto, ha una temperatura di  $25^\circ$ ; lo si immerge in acqua riscaldata a  $65^\circ$ ; si determina allora, per diverse pressioni  $p$  dell'aria rimasta nell'involucro, il tempo  $\tau$  impiegato dalla temperatura del termometro a salire a  $60^\circ$ . Crookes ha ottenuto i seguenti numeri ( $M = 1$  milionesimo di atmosfera):

| $p$    | $k$   | $p$   | $k$   |
|--------|-------|-------|-------|
| 760 mm | 121 s | 23 mm | 227 s |
| 1 mm   | 150 s | 12 M  | 252 s |
| 620 M  | 161 s | 5 M   | 322 s |
| 117 M  | 183 s | 2 M   | 412 s |
| 59 M   | 203 s |       |       |

Per grandi valori di  $p$ , la convezione è alquanto importante. Esperimenti analoghi furono fatti da Bottomley (esperimenti asintotici) e prima di lui e Crookes da Kundt e Warburg; questi ultimi hanno indicato esplicitamente l'osservazione della velocità di raffreddamento del termometro come metodo molto sensibile per determinare il grado di rarefazione di un gas.

La teoria indica inoltre una notevole relazione tra il coefficiente di conducibilità termica  $k$  e il coefficiente di attrito interno  $\eta$  dei gas. Basti notare che l'irraggiamento che abbiamo fatto, nel tomo I, cap. V, § 13, per stabilire l'espressione del coefficiente  $\eta$ , si applicare al fenomeno della conduzione del calore, considerando il trasporto di energia cinetica anziché della quantità di moto, e di conseguenza sostituendo la massa  $m$  con il prodotto di questa massa per la capacità termica  $c_v$ , e la velocità con la temperatura. Si trova allora che la relazione tra  $k$  e  $\eta$  è espressa dalla formula

$$k = \varepsilon \eta c_v \quad (7.84)$$

nella quale  $c_v$  indica la capacità termica del gas a volume costante e  $\varepsilon$  un coefficiente numerico il cui valore è diverso secondo gli autori. Clausius ha trovato

$$\varepsilon = 1,25 \quad (7.85)$$

Maxwell ha ottenuto, nel suo primo lavoro su questo tema,  $\varepsilon = 1,5$ . Più tardi Maxwell ha stabilito un'altra teoria in cui suppone che due molecole si respingono con una forza inversamente proporzionale alla quinta potenza della loro distanza; questa ipotesi, senza che sia possibile affermare che sia in ogni caso conforme alla realtà, ha il vantaggio di semplificare notevolmente il ragionamento; adottandola Boltzmann ha dimostrato che

$$\varepsilon = 2,5 \quad (7.86)$$

O. E. Meyer ha dato per  $\varepsilon$  un'espressione molto complessa, di cui Conrau e Neugebauer hanno effettuato il calcolo; essi hanno trovato

$$\varepsilon = 1,6027$$

Vedremo più avanti a quale valore di  $\varepsilon$  ha portato la ricerca sperimentale. Abbiamo stabilito nel volume I, per il coefficiente  $\eta$ , la formula

$$\eta = \frac{1}{3} n m L \Omega$$

$n$  è il numero di molecole nell'unità di volume,  $m$  la massa di una molecola,  $L$  la lunghezza del cammino medio e  $\Omega$  la velocità media del moto. Se portiamo questa espressione nelle (58), viene

$$k = \frac{1}{3} \varepsilon n m L \Omega c_v$$

Se  $k$  e  $\varepsilon$  fossero esattamente noti, di potrebbe calcolare la lunghezza  $L$  del cammino medio.

L'influenza della temperatura  $t$  sulla conducibilità termica  $k$  dei gas è determinata anche dalla formula (58). Nei gas, per i quali  $c_v = \text{cost}$ , cioè indipendente da  $t$ , dobbiamo trovare che  $k$  e  $\eta$  dipendono allo stesso modo da  $t$ . La teoria di Clausius mostra che  $k$  deve crescere *proporzionalmente alla radice della temperatura assoluta* o alla radice del binomio  $1 + \alpha t$ , dove  $\alpha = 0,00366$ . Dobbiamo quindi avere, per il caso  $c_v = \text{cost}$

$$k = k_0 \sqrt{1 + \alpha t} \quad (7.87)$$

se si pone

$$k = k_0 (1 + \beta t) \quad (7.88)$$

$$\beta = 0,00183 \quad (7.89)$$

La teoria di Maxwell porta a un diverso risultato

$$\begin{cases} k = k_0 (1 + \alpha t) = \frac{k_0}{273} T \\ \alpha = 0,00365 \end{cases} \quad (7.90)$$

ne consegue che *per i gas  $k$  deve essere proporzionale alla temperatura assoluta*. La differenza con il risultato di Clausius sembra essere dovuta anche al fatto che quest'ultimo intende per conduzione un trasporto di calore *senza trasporto di massa*, mentre per Maxwell è *un movimento di calore legato ad un movimento di massa e in parte da esso causato*.

La conducibilità termica dei gas deve comunque aumentare contemporaneamente alla temperatura, inoltre più rapidamente nei gas, per i quali  $c_v$  aumenta con la temperatura, rispetto a quelli per i quali  $c_v$  è indipendente dalla temperatura. Vedremo più avanti quanto i risultati della ricerca sperimentale concordano con le previsioni della teoria.

Passiamo ora alle ricerche che hanno dimostrato che in generale i gas sono cattivi conduttori. La seguente tabella comparativa dei coefficienti  $k$  di alcuni corpi (in unità C.G.S.) dà un'idea molto chiara di questa scarsa conducibilità:

|          | $k$     |                     | $k$      |
|----------|---------|---------------------|----------|
| Argento  | 1,00000 | Etere               | 0,00040  |
| Mercurio | 0,02000 | Idrogeno            | 0,00040  |
| Vetro    | 0,00170 | Aria                | 0,00005  |
| Flanella | 0,00004 | Vapori di Hg (203°) | 0,000018 |
| Acqua    | 0,00130 |                     |          |

Si vede, quindi, che l'aria conduce 20.000 volte meno dell'argento, 400 volte del mercurio e 26 volte dell'acqua. Questo spiega la scarsa conducibilità delle sostanze filamentose, come i tessuti per la realizzazione di abiti, pellicce, piume, ecc., che intrappolano e mantengono ferma una certa quantità d'aria.

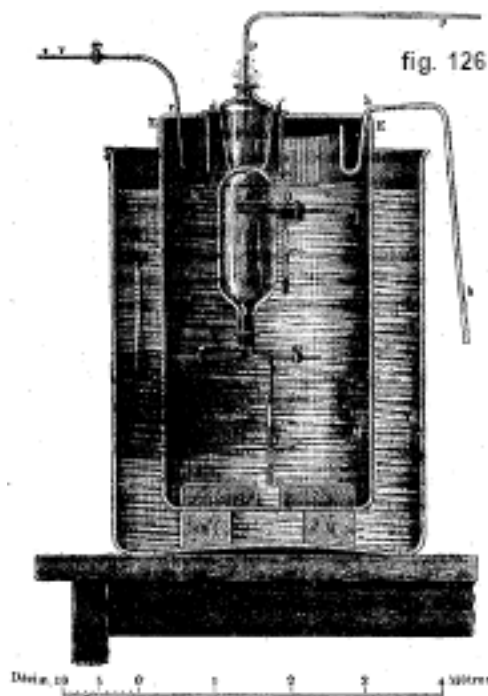
La conducibilità termica non è la stessa nei diversi gas, come mostrato dall'esperimento di Andrews, dove un filo di platino si riscalda più fortemente, sotto l'azione di una corrente elettrica, in ossigeno, azoto e acido carbonico, che in idrogeno. Grove ha modificato questo esperimento nel modo seguente. La corrente di una stessa batteria passa successivamente attraverso due fili di platino identici, che si trovano in cilindri di vetro chiusi, immersi nell'acqua contenuta nei recipienti A e B (fig. 125). I termometri indicano le variazioni della temperatura dell'acqua. In uno dei tubi c'è idrogeno, nell'altro acido carbonico, ossigeno o azoto.



Si può notare che, se indichiamo con 1 il riscaldamento dell'acqua in cui si trova il tubo a idrogeno, il riscaldamento dell'acqua, che circonda il tubo che contiene uno degli altri tre gas, è rispettivamente pari a 1, 90; 2, 10; 2, 26. In questo esperimento, il filo si riscalda fino a diventare rosso vivo in azoto, mentre rimane scuro nell'idrogeno. Questo fenomeno si spiega osservando che l'idrogeno ha maggiore conducibilità termica, di conseguenza raffredda più rapidamente il filo e ne previene l'arrossamento; il risultato è che la resistenza del filo nel tubo dell'idrogeno non aumenta tanto quanto quella del filo nel tubo dell'azoto e che non si sprigiona tanto calore

quanto in quest'ultimo. È probabile che non solo la conducibilità termica ma anche la convezione sia maggiore nell'idrogeno che in altri gas.

Magnus ha confrontato la conducibilità termica dei gas con due metodi. In primo luogo, ha immerso verticalmente un tubo di vetro, riempito con uno dei gas da confrontare, nel vapore di acqua bollente. All'interno del tubo c'era il bulbo di un termometro, che veniva utilizzato per determinare la velocità di conduzione del calore da parte di questo gas. Ha constatato che, per un innalzamento di temperatura del termometro da  $20^\circ$  a  $80^\circ$ , servivano  $3,5 \text{ min}$  in aria,  $1,0 \text{ min}$  in  $H^2$ ,  $4,25 \text{ min}$  in  $CO^2$  e  $3,5 \text{ min}$  nell'ammoniaca. Narr ha osservato in modo simile la durata del raffreddamento di un termometro, in un recipiente contenente uno dei gas da confrontare; ha trovato che l'idrogeno produce un raffreddamento  $5,5$  volte più veloce dell'aria.



È facile comprendere il secondo metodo di Magnus, con l'ausilio della figura 126 che rappresenta la parte principale dell'apparato impiegato. Due tubi entrano dal basso nel cilindro di vetro A, uno destinato a creare il vuoto, l'altro a far entrare gas diversi. Un tubo laterale riceve un termometro *gf* il cui bulbo è protetto da un tetto in sughero *oo* o da due lamine di rame distanti  $1 \text{ mm}$ . Il cilindro A, chiuso superiormente da una calotta emisferica, è posto sotto una boccetta B stuccata su questa calotta e contenente acqua calda, che viene mantenuta in ebollizione da un flusso continuo di vapore alimentato attraverso il tubo *pp*. L'intero dispositivo è immerso in un vaso di vetro pieno d'aria, circondato da un vaso riempito d'acqua a  $15^\circ$ . Si osserva che dopo un certo tempo il termometro raggiunge lo stato termico stazionario, il massimo riscaldamento avviene nell'idrogeno. Buff ha sostituito il termometro con una coppia termoelettrica, ma dai suoi esperimenti ha concluso che non c'era conducibilità termica nei gas, il che non è corretto.

Consideriamo ora i metodi precisi attualmente impiegati per determinare la conducibilità  $k$  nei gas. Bisogna distinguere soprattutto tre metodi, che si possono chiamare per abbreviazione metodo di Stefan o di Kundt-Warburg, metodo di Christiansen e metodo di Schleiermacher. Il primo è stato studiato da Winkelmann.

Abbiamo già parlato, nello studio della conducibilità termica dei corpi e dei liquidi, del metodo della tre lastre di rame di Christiansen.

Il metodo di Stefan consiste in questo: lo spazio compreso tra due cilindri è riempito con il gas in esame; il cilindro esterno è immerso in acqua a  $0^\circ$ ; il cilindro interno serve da termometro ad aria. La larghezza  $\delta$  dell'intervallo compreso tra i due cilindri è uguale a  $2,346 \text{ mm}$ . Si suppone

che la temperatura indicata dal termometro ad aria è in ogni istante uguale alla temperatura  $t$  del cilindro interno.

Se  $P$  indica il peso,  $c$  la capacità termica della sostanza del cilindro interno,  $\tau$  il tempo e  $s$  la media delle superfici dei due cilindri, si ha evidentemente  $ks \frac{t}{\delta} d\tau = -Pcdt$ , essendo il cilindro esterno a  $0^\circ$ . Si deduce

$$t = t_0 e^{-\alpha\tau} \quad \alpha = \frac{sk}{P\delta c}$$

Determinando  $t$  per diversi valori del tempo  $\tau$ , si può ottenere il valore numerico di  $\alpha$  e quindi il valore assoluto del coefficiente  $k$ . Esperimenti con l'aria a  $760\text{ mm}$  e a  $428\text{ mm}$  hanno dato lo stesso valore per  $k$ . La media di tutte le osservazioni fornite per l'aria ha dato  $k = 0,000558\text{ CGS}$ . Stefan ha riscontrato per altri gas i seguenti valori relativi:

|        | $k$  |          | $k$  |
|--------|------|----------|------|
| Aria   | 1,00 | CO       | 0,98 |
| $H^2$  | 6,72 | $C^2H^4$ | 0,75 |
| $CH^4$ | 1,37 | $Az^2O$  | 0,66 |
| $O^2$  | 1,02 | $CO^2$   | 0,64 |

Stefan ha attribuito tutto il passaggio di calore da un cilindro all'altro alla conducibilità termica del gas, mentre una parte del calore è senza dubbio trasmessa sotto forma di energia radiante. Planck ha determinato con lo stesso metodo la quantità  $k$  per alcuni gas e ha ottenuto i seguenti valori (per aria  $k = 1$ ):

|       | $AzO$ | $Az$  | $AzH^3$ | Gas da illuminazione |
|-------|-------|-------|---------|----------------------|
| $k =$ | 0,95  | 0,993 | 0,917   | 2,67                 |

Kundt e Warburg hanno svolto ricerche quasi contemporaneamente a Stefan. Il loro dispositivo è costituito da una sfera di vetro cava (raggio  $2,972\text{ cm}$ ), al centro della quale si trova un bulbo di termometro. La sfera può essere riempita con il gas da studiare e questo gas può anche essere portato ad un grado molto alto di rarefazione, riscaldandolo fino a  $200^\circ$  e utilizzando contemporaneamente una pompa a mercurio. L'apparecchio precedentemente riscaldato viene posto in una miscela di acqua e ghiaccio e si osserva il raffreddamento del termometro, che avviene per conduzione, convezione e irraggiamento del calore. Per separare l'uno dall'altro questi tre effetti, Kundt e Warburg hanno proceduto come segue: la convezione dipende dalla pressione  $p$  del gas, decrescendo al diminuire di  $p$ , mentre la conducibilità termica e l'irraggiamento sono indipendenti da  $p$ . Per grandi valori di  $p$ , si nota che la velocità di raffreddamento  $v$  diminuisce con  $p$ ; ma si constata poi che entro certi limiti  $p_1, p_2$ ,  $v$  cessa di dipendere da  $p$ . È chiaro che, entro questi limiti, la convezione non ha più alcun ruolo, quindi la conducibilità termica e la radiazione agiscono da sole. I limiti  $p_1, p_2$  dipendono dalla natura del gas e dalle dimensioni del dispositivo. Per evitare le radiazioni, Kundt e Warburg hanno portato il gas ad un altissimo grado di rarefazione; cessa allora l'influenza della conducibilità termica, la velocità di raffreddamento diventa indipendente dal gas nella sfera e, soprattutto, dalle dimensioni della sfera. Per chiarezza, diamo alcuni numeri. Il numero  $\tau$  di secondi, necessari per il raffreddamento del termometro da  $59,3^\circ$  a  $19,6^\circ$ , è il seguente:

#### A. Idrogeno

| Pressione     | Dispositivo I | Dispositivo II |
|---------------|---------------|----------------|
| 760 <i>mm</i> | 60 <i>s</i>   | 25 <i>s</i>    |
| 154 <i>mm</i> | 66 <i>s</i>   | 25 <i>s</i>    |
| 8,8 <i>mm</i> | 68 <i>s</i>   | 30 <i>s</i>    |

### B. Aria

| Pressione     | Dispositivo I | Dispositivo II |
|---------------|---------------|----------------|
| 760 <i>mm</i> | 171 <i>s</i>  | 114 <i>s</i>   |
| 148 <i>mm</i> | 234 <i>s</i>  | 114 <i>s</i>   |
| 9,5 <i>mm</i> | 270 <i>s</i>  | 116 <i>s</i>   |
| 0,5 <i>mm</i> | 280 <i>s</i>  | 154 <i>s</i>   |

### C. Rarefazione massima raggiungibile

| Gas             | Dispositivo I | Dispositivo II |
|-----------------|---------------|----------------|
| Idrogeno        | 586 <i>s</i>  | 578 <i>s</i>   |
| Aria            | 576 <i>s</i>  | 576 <i>s</i>   |
| Acido carbonico | 588 <i>s</i>  | 578 <i>s</i>   |

Nei due dispositivi, di dimensioni diverse, è introdotto lo stesso termometro. Si può così riconoscere, da un lato, quale frazione del raffreddamento è prodotta dall'irraggiamento, e dall'altro si può determinare la velocità di raffreddamento prodotta esclusivamente dal conducibilità termica. Conoscendo la velocità e la capacità termica del corpo che si raffredda, è possibile determinare la quantità di calore  $q$  che questo corpo perde ed anche il coefficiente  $k$ . Kundt e Warburg hanno espresso quest'ultima in funzione della temperatura nella forma  $k = k_0 (1 + \beta t)$ . Grätz ha dedotto dagli esperimenti di Kundt e Warburg i seguenti valori numerici:

|                 | $k$                  |
|-----------------|----------------------|
| Aria            | 0,0000492 <i>CGS</i> |
| Idrogeno        | 0,0003198 <i>CGS</i> |
| Acido carbonico | 0,0000290 <i>CGS</i> |

Winkelmann ha pubblicato, in una lunga serie di memorie, un grandissimo numero di ricerche sulla conducibilità dei gas. Perfezionando successivamente i suoi metodi, ottenne vari valori numerici per  $k$ , oltre che per  $\beta$ . Le ultime dei suoi lavori hanno dato:

|        |                   |                 |
|--------|-------------------|-----------------|
| (1893) | $k = 0,00005684$  | Aria            |
| (1891) | $\beta = 0,00190$ |                 |
| (1891) | $k = 0,0003829$   | Idrogeno        |
| (1891) | $\beta = 0,00175$ |                 |
| (1891) | $k = 0,0000322$   | Acido carbonico |
| (1891) | $\beta = 0,00401$ |                 |

Non entreremo in una descrizione dettagliata delle esperienze di Winkelmann; ci limiteremo a farne una breve panoramica. Winkelmann fece le sue prime osservazioni con il metodo di Stefan, sforzandosi tuttavia di eliminare l'influenza dell'irraggiamento. Ci è riuscito, variando lo spessore  $\delta$  dello strato di gas compreso tra i due cilindri; è chiaro che la radiazione non dipende da  $\delta$ . Questi esperimenti hanno dato, per l'aria,  $k = 0,000052$  e  $\beta = 0,00277$ . Per altri gas e vapori ha ottenuto valori molto elevati di  $\beta$ , come mostrato nella tabella seguente:

| Gas      | $\beta$  |        | $\beta$  |
|----------|----------|--------|----------|
| $C^2H^4$ | 0,005751 | $H^2O$ | 0,004388 |
| $AzO^2$  | 0,004149 | Alcool | 0,006147 |
| $AzH^3$  | 0,005128 | Etere  | 0,007012 |
| $CO^2$   | 0,004970 | $CS^2$ | 0,005717 |

Misure più recenti, con il metodo di Kundt e Warburg così come con il metodo di Christiansen, hanno dato per l'aria  $\beta = 0,00208$  e  $\beta = 0,00206$ . Per determinare la quantità  $\beta$ , Winkelmann ha prima osservato il raffreddamento del dispositivo da  $18^\circ$  a  $8^\circ$ , immergendolo in una miscela di acqua e ghiaccio, poi il suo raffreddamento da  $117^\circ$  a  $107^\circ$ , immergendolo, riscaldato fino a  $125^\circ$ , in acqua bollente. Nelle sue opere successive ha modificato più volte la forma e la sostanza del suo dispositivo; nelle sue ultime ricerche (1893) ha utilizzato vasi metallici sferici e ha effettuato le sue misure con il metodo di Stefan leggermente modificato.

Lo stesso Christiansen ha trovato con il suo metodo  $\beta = 0,00153$  per l'aria.

Il metodo di Schleiermacher è il seguente: un filo di platino, che, nelle successive esperienze, è stato sostituito da un filo di nickel lungo  $320\text{ mm}$  e spesso  $0,4\text{ mm}$ , è teso lungo l'asse di un tubo di vetro; questo tubo può essere riempito con il gas da studiare e, pompando, si può portare il gas a un elevato grado di rarefazione. Il tubo è immerso in acqua, di cui si conosce la temperatura. Una corrente elettrica di data intensità  $i$  è inviata nel filo. La resistenza  $w$  del filo è misurata e, quando non varia più, si è raggiunto lo stato stazionario; quando  $w$  è nota, si conosce anche la temperatura del filo  $t$  e la quantità di calore  $q$  che cede nell'unità di tempo. Se  $i$  è espresso in ampère,  $w$  in  $ohm$ , si ha  $q = 0,24i^2w$  piccole calorie. La convezione è evitata, come nel metodo di Kundt e Warburg, realizzando la rarefazione necessaria. L'influenza dell'irraggiamento si determina pure con il metodo di Kundt e Warburg, con osservazioni fatte con un grado di rarefazione estremo del gas nel tubo; si determina allora l'intensità  $i_0$  della corrente, per la quale  $w$  e quindi anche  $t$  hanno il loro valore iniziale. Si trasmettono quindi  $q_0 = 0,24i_0^2w$  piccole calorie per irraggiamento e, di conseguenza,

$$Q = q - q_0 = 0,24(i^2 - i_0^2)w \text{ pic. cal.}$$

passano, in un secondo, dal filo alle pareti del tubo, a causa delle conducibilità del gas. La formula (50), nella quale  $l$  è la lunghezza,  $r_1$  il raggio della sezione del filo,  $r_2$  quella della sezione del tubo,  $t_1 - t_2 = t$ , dà la grandezza  $k$  cercata:

$$k = \frac{Q}{2\pi lt} \log \frac{r_2}{r_1} \quad (7.91)$$

Schleiermacher ha trovato a  $0^\circ$ :

| Aria              | $H^2$             | $CO^2$            |
|-------------------|-------------------|-------------------|
| $k_0 = 0,0000566$ | 0,000407          | 0,0000325 CGS     |
| $\beta = 0,00281$ | $\beta = 0,00275$ | $\beta = 0,00548$ |



per il vapore di mercurio a 203°

$$k = 0,0000185 \text{ CGS} \quad \beta = 0,0074$$

Per determinare la quantità  $\beta$ , per l'aria,  $H^2$ ,  $CO^2$ , Schleiermacher ha immerso il tubo dapprima in una miscela di acqua e ghiaccio e poi in acqua bollente: nel secondo caso,  $t$  indica, nella (63), l'eccesso di temperatura del filo su quella del tubo.

Tra le ricerche che non appartengono agli ultimi tempi, menzioneremo le seguenti.

Grätz (1881) utilizzò il metodo di Kundt e Warburg; osservò il raffreddamento del dispositivo al di sopra di 0° e al di sopra di 100°. Egli trovò:

|                   |                  |                  |
|-------------------|------------------|------------------|
| Aria              | $H^2$            | $CO^2$           |
| $k = 0,0000484$   | $0,000319$       | $0,0000309$      |
| $\beta = 0,00183$ | $\beta = 0,0016$ | $\beta = 0,0022$ |

Eichhorn ha ottenuto, con il metodo di Winkelmann, supponendo che  $\beta$  è lo stesso per l'aria e l'idrogeno:

|                   |                   |                   |
|-------------------|-------------------|-------------------|
| Aria e idrogeno   | $CO^2$            | $C^2H^4$          |
| $\beta = 0,00199$ | $\beta = 0,00367$ | $\beta = 0,00445$ |

Hoefker (1894) ha determinato  $k$  per i vapori di diversi composti organici, ponendo  $k = 1$  per l'aria.

Egon Müller (1896) ha sottoposto il metodo di Kundt e Warburg (così come Grätz) e di Winkelmann a uno studio sperimentale e critico, e ha indicato i difetti inerenti a questi due metodi. Ha trovato, per il primo metodo, per l'aria (in unità CGS)

$$k = 0,000056$$

Ci rimane ancora da parlare di una serie di lavori recenti. Essi hanno soprattutto per fine la verifica delle due leggi espresse dalle formula (58) e (60) alla (62). Ricordando la prima di queste formule

$$k = \varepsilon \eta c_v \tag{7.92}$$

Come abbiamo visto, considerazioni teoriche hanno portato ai seguenti valori di  $\varepsilon$ :

|                   |                        |
|-------------------|------------------------|
| Clausius          | $\varepsilon = 1,25$   |
| Maxwell-Boltzmann | $\varepsilon = 2,5$    |
| O. E. Meyer       | $\varepsilon = 1,6027$ |

Egon Müller (1901), Mehlis (1902) e Schwarz (1902-1903) hanno determinato  $\varepsilon$  per l'aria, l'argon e l'elio.

Egon Müller ha indicato che la formula (64) può essere solo approssimata, poiché, per stabilirla si impiega la legge di distribuzione delle velocità di Maxwell, la quale non può rimanere vera quando vi è un attrito o conducibilità termica nel gas. Egon Müller ha studiato, con il metodo di Kundt e Warburg, la conducibilità termica dell'aria a 0° e a 100°. Ha ottenuto per  $\varepsilon$  i valori

$$\begin{array}{ll} 0^\circ & \varepsilon = 1,94 \\ 100^\circ & \varepsilon = 1,82 \end{array}$$

che sono più vicini dei valori teorici di O. E. Meyer che a quelli di Clausius e di Maxwell-Boltzmann; ma la differenza tra il valore teorico di O. E. Meyer e quello trovato sperimentalmente non si può tuttavia spiegare con errori di osservazione.

Mehlis (1902) ha studiato l'argon con il metodo di Winkelmann e ha trovato per questo gas a  $0^\circ$  il valore  $k = 0,000038$ . Schultze (1901) ha ottenuto per l'argon  $\eta = 0,0002104$  e Dittenberger (1897)  $c_p = 0,1233$ . Siccome  $c_p : c_v = 1,667$  per l'argon, si ha

$$\varepsilon = 2,442$$

Contemporaneamente a Mehlis, Schwarze ha studiato aria, argon e elio, ma con il metodo di Schleiermacher. Ha trovato per l'aria  $k = 0,0000569$ , per l'argon  $k = 0,000003894$ , e se ne deduce come sopra

$$\varepsilon = 2,501$$

Questa concordanza tra i valori ottenuti da Mehlis e da Schwarze per l'argon, seguendo due metodi totalmente differenti, è di grande importanza. Ma è ancora più notevole che Schwarze abbia trovato per l'elio a  $0^\circ$

$$k = 0,0003386 \quad \varepsilon = 2,49$$

Si ottengono quindi, per l'argon e l'elio, valori identici, che sono anche in perfetto accordo con la teoria di Maxwell-Boltzmann.

Sembra quindi che si abbia  $\varepsilon = 2,5$  per i gas monoatomici; ciò concorda ancora con il valore  $\varepsilon = 3,15$  che Wüllner ottenne con il calcolo, da osservazioni sul vapore di mercurio che è pure monoatomico, mentre trovò, per altri gas non monoatomici, valori prossimi al numero 1,6027 di O. E. Meyer.

Due recenti studi sui gas non monoatomici hanno portato a risultati completamente diversi. Ziegler (1904) ha condotto esperimenti secondo il metodo di Schleiermacher sul metano ( $CH^4$ ) e sull'etano ( $C^2H^6$ ); ha trovato i seguenti valori:

|        | $k$       | $\varepsilon$ |
|--------|-----------|---------------|
| Metano | 0,0000746 | 1,593         |
| Etano  | 0,0000496 | 1,946         |

I valori di  $\varepsilon$  sono disuguali e il numero relativo al metano probabilmente si avvicina casualmente al valore di O. E. Meyer. P. Günther (1906) ha operato anche con il metodo di Schleiermacher su ossigeno, azoto e idrogeno; ha ottenuto:

|               | $O^2$     | $Az^2$    | $H^2$    |
|---------------|-----------|-----------|----------|
| $k(0^\circ)$  | 0,0000578 | 0,0000569 | 0,000387 |
| $\varepsilon$ | 1,921     | 1,959     | 1,907    |

Si segnala inoltre che i tre valori teorici di  $\varepsilon$  sopra indicati sono stati ottenuti (da Clausius, Maxwell-Boltzmann e O. E. Meyer) supponendo che l'energia del movimento molecolare

propriamente detta e l'energia intramolecolare si propagano per conduzione con la stessa velocità. Un'altra teoria, che si deve a Maxwell e Boltzmann, si basa sull'ipotesi che l'energia intramolecolare non interviene nella conduzione del calore; questa teoria porta alla formula

$$\varepsilon = \frac{15}{4} \left( \frac{c_p}{c_v} - 1 \right) \quad (7.93)$$

che dà per gas differenti valori disuguali di  $\varepsilon$ . Per i gas monoatomici, si ha  $c_v : c_p = 1,666$  e, di conseguenza,  $\varepsilon = 2,5$ ; per i gas biatomici, dove si ha approssimativamente  $c_p : c_v = 1,4$ , si avrà  $\varepsilon = 1,5$ ; ma quest'ultimo numero non è in accordo con i valori trovati per  $O^2$ ,  $Az^2$  e  $H^2$ .

La seconda delle leggi precedenti si riferisce all'influenza della temperatura sulla conducibilità termica  $k$ . Si dovrebbe avere, secondo la teoria di Clausius

$$k = k_0 \sqrt{1 + \alpha t} = \frac{k_0}{\sqrt{273}} T^{\frac{1}{2}} = k_0 (1 + \beta t) \quad (7.94)$$

$$\beta = 0,00183 \quad (7.95)$$

mentre la teoria di Maxwell dà

$$k = k_0 (1 + \alpha t) = \frac{k_0}{273} T \quad (7.96)$$

$$\beta = 0,00366 \quad (7.97)$$

Abbiamo già citato in precedenza i valori di  $\beta$  trovati da diversi autori. Hanno ottenuto per l'aria.

|                | $\beta$ |
|----------------|---------|
| Winkelmann     | 0,00190 |
| Christiansen   | 0,00153 |
| Schleiermacher | 0,00281 |
| Grätz          | 0,00183 |
| Eichhorn       | 0,00199 |

La maggior parte di questi valori sono vicini al valore teorico  $\beta = 0,00183$ . Lo stesso vale per  $\beta$  per i vapori di mercurio (Schleiermacher) e per l'idrogeno (Grätz, Winkelmann e Eichhorn), come precedentemente indicato. In altri gas sono stati trovati valori molto maggiori per  $\beta$ , che sono piuttosto favorevoli alla teoria di Maxwell.

Ricerche più recenti hanno portato a risultati importanti anche rispetto alla seconda legge. Eckerlein (1900) ha determinato  $k$  e  $\beta$  con il metodo di Winkelmann, per basse temperature (tra  $0^\circ$  e  $-150^\circ$ ). La tabella seguente fornisce i risultati delle sue osservazioni:

| Gas               | $k$        |             |             |             |              | $\beta$ |
|-------------------|------------|-------------|-------------|-------------|--------------|---------|
|                   | $0^\circ$  | $-50^\circ$ | $-59^\circ$ | $-73^\circ$ | $-150^\circ$ |         |
| Air . . . . .     | 0,00004677 | —           | 0,00003678  | —           | 0,00002146   | 0,00302 |
| Hydrogène. . .    | 0,0003186  | —           | 0,0002393   | —           | 0,0001175    | 0,00422 |
| Acide carbonique. | 0,00003434 | 0,00002824  | —           | 0,00002546  | —            | 0,00352 |

A queste basse temperature, i tre gas considerati seguono la legge di Maxwell e non quella di Clausius. A temperature più basse, le due leggi sembrano da respingere.

Compan (1901) ha trovato che  $\beta = 0,00130$  per l'aria. Egon Müller (1901) dà il valore

$$\beta = 0,00196$$

egli ha constatato che per l'aria,  $k$  cresce proporzionalmente alla potenza 0,57 della temperatura assoluta.

Secondo la formula (64),  $k$  e  $\eta$  devono dipendere da  $t$  allo stesso modo, quando  $c_v$  può essere considerato costante. Abbiamo considerato, nel volume I, l'influenza di  $t$  sulla quantità  $\eta$ . Tutto ciò che è stato detto in questo momento può essere utilizzato per spiegare i risultati che abbiamo appena indicato. Secondo Egon Müller,  $k$  aumenta con la temperatura un po' più lentamente di  $\eta$ .

Hahn (1903) ha mostrato che i raggi di Röntgen (Volume IV) non hanno alcuna azione sulla conducibilità termica dell'aria.

La conducibilità termica di miscele di gas è stata studiata teoricamente e sperimentalmente da M.elle Wassilieva (1904). Ha mostrato teoricamente che la quantità  $k$ , per una miscela, non può essere calcolata mediante le quantità  $k_1, k_2$  con la regola delle miscele. Se  $p_1, p_2$  sono le rispettive pressioni dei due gas, si ha

$$k = \frac{p_1 k_1}{p_1 + A p_2} + \frac{p_2 k_2}{p_2 + B p_1} \quad (7.98)$$

essendo  $A, B$  due costanti che dipendono solo dalla natura dei due gas, ma non dal rapporto tra le miscele. Si ha, dalla teoria di M.elle Wassilieva,

$$\begin{cases} A &= \frac{1}{2} \left( \frac{\sigma}{s_1} \right)^2 \sqrt{\frac{m_1 + m_2}{m_2}} \\ B &= \frac{1}{2} \left( \frac{\sigma}{s_2} \right)^2 \sqrt{\frac{m_1 + m_2}{m_1}} \end{cases} \quad (7.99)$$

essendo  $m_1, m_2$  le rispettive masse delle molecole in ognuno dei due gas;  $s_1, s_2$  sono i diametri medi delle molecole e  $\sigma = s_1 + s_2/2$ . Per la miscela di ossigeno ( $m_2$ ) e idrogeno ( $m_1 = m_2/16$ ), M.elle Wassilieva ha trovato con il calcolo, mediante coefficienti di attrito di questi gas, i valori  $A = 0,999$  e  $B = 2,211$ . Ne consegue che  $k$  deve essere minore del valore calcolato dalla regola delle miscele ( $A = B = 1$ ). Questo risultato è stato pienamente confermato dalle misure sperimentali (secondo il metodo di Winkelmann) su undici miscele di ossigeno e idrogeno e su gas puri. Tuttavia, gli esperimenti hanno dato per  $k$  valori ancora più piccoli di quelli calcolati mediante le formule (68, a) e (68, b). La formula (64, a) si è trovata in accordo con le osservazioni prendendo  $A = 1,379$  e  $B = 3,064$ , cioè moltiplicando i numeri calcolati per 1,38. M.elle Wassilieva ha mostrato come questo scarto possa spiegarsi teoricamente.

La questione della conduzione del calore, nei gas che si trovano nello stato di dissociazione, presenta un grande interesse. Nernst ha stabilito teoricamente la formula seguente

$$k = k_0 + \frac{DP}{T} \left( 1 + \frac{Q}{RT} \right)^2 \frac{\alpha - \alpha^2}{1 + \alpha^2} \quad (7.100)$$

che si verifica per esempio per la dissociazione  $Az^2O^4 = 2AzO^2$ ;  $k$  si riferisce al gas nel quale la dissociazione esiste,  $k_0$  a quello nel quale non vi è alcuna dissociazione;  $D$  è il coefficiente di diffusione di  $Az^2O^4$  rispetto a  $AzO^2$ ,  $P$  la pressione,  $T$  la temperatura assoluta,  $Q$  il calore di dissociazione,  $R$  la costante del gas e  $\alpha$  il grado di dissociazione a  $P = 1$  atmosfere. Nernst ha verificato la sua formula per mezzo delle osservazioni di Magnanini, che aveva ottenuto per la conducibilità termica di  $Az^2O^4$  dissociato un calore di una grandezza sorprendente; l'accordo è stato assai soddisfacente. Ma ulteriori ricerche di Feliciani sulla conducibilità di  $Az^2O^4$  (1904) e di  $PCl^5$  (1905) hanno portato a risultati molto complessi, che non si possono spiegare con la teoria di Nernst.

## 10. Salto brusco di temperatura alla superficie di separazione di due corpi

È una questione molto interessante e di grande importanza dal punto di vista teorico sapere se la temperatura al limite di separazione di due corpi è una funzione continua nella direzione della normale comune o se si verifica su questa superficie di separazione un improvviso salto di temperatura.

Poisson ha ammesso la possibilità di una discontinuità e ha completato la formula (18,a) nel modo seguente:

$$k_1 \frac{dt_1}{dx} = k_2 \frac{dt_2}{dx} = q (\bar{t}_1 - \bar{t}_2) \quad (7.101)$$

essendo  $\bar{t}_1, \bar{t}_2$  i valori alla superficie di  $t_1$  e  $t_2$  e  $q$  una costante. Se si pone

$$\frac{k_1}{q} = \gamma \quad (7.102)$$

$\gamma$ , come vedremo ora, una grandezza lineare (di dimensione  $L$ ); la si potrebbe chiamare il coefficiente di salto di temperatura. Quando un tale salto non si verifica, cioè quando  $t_1 = t_2$ , si ha  $q = \infty$  e  $\gamma = 0$ . In ogni caso, può esserci un salto improvviso solo se esiste normalmente alla superficie di separazione un flusso termico, perché in assenza di esso la temperatura dei due corpi è la stessa, ciò che esclude la possibilità di un salto improvviso.

Sono stati effettuati vari esperimenti allo scopo di mettere in evidenza l'esistenza di un salto di temperatura tra corpi allo stato solido o liquido. Despretz (1871) ha studiato, utilizzando una serie di termometri orizzontali, la conduzione del calore in una colonna riscaldata dall'alto e costituita da acqua e nitroglicerina. Ha trovato sulla superficie di separazione un salto di temperatura da  $2^\circ$  a  $3^\circ$ ; parimenti alla superficie di separazione del rame e dello zinco, un salto di  $1,47^\circ$ . G. Wiedemann (1885) ha studiato una serie di assemblaggi di metalli e ha osservato che alla superficie di contatto di due metalli non c'è salto di temperatura, se il contatto è perfetto. Angström (1861) è giunto allo stesso risultato.

Abbiamo visto che può esserci una differenza importante tra la temperatura della superficie di un corpo solido e quella di una corrente liquida che bagna questa superficie; questa differenza è perfettamente spiegata dalla presenza di uno strato liquido stagnante, che aderisce alla superficie del corpo solido.

Rogowski (1903) ha concluso, dai suoi esperimenti, l'esistenza di un reale salto di temperatura. Ha teso lungo l'asse di un tubo un filo riscaldato da una corrente elettrica mentre l'acqua scorre nel tubo. Ha trovato che la temperatura del filo e dell'acqua potevano differire di  $24^\circ$ . A suo avviso, una tale differenza non è sufficientemente spiegata dalla presenza di uno strato d'acqua aderente al filo.

Un reale salto di temperatura avviene alla superficie di un corpo solido circondato da un gas molto rarefatto, quando c'è un flusso termico tra il corpo e il gas. La spiegazione di questo salto è la seguente: se, ad esempio, il corpo è più caldo del gas, le molecole, che rimbalzano sulla superficie del corpo, hanno al massimo la temperatura di quest'ultimo, mentre le molecole, che si muovono verso il corpo dall'interno del gas, hanno una temperatura più bassa. La temperatura dello strato limite del gas è quindi inferiore a quella della superficie del corpo. Siano  $k$  e  $t$  riferiti al corpo solido; sia  $n$  la direzione della normale alla superficie di questo corpo,  $\Theta$  il salto di temperatura; le (69) e (70) danno

$$\gamma \frac{\partial t}{\partial n} = \Theta$$

$\gamma$  è uguale allo spessore ( $\partial n$ ) di uno strato superficiale del corpo solido, tale che all'interno di questo strato la caduta di temperatura ( $\partial t$ ) sia uguale al salto di temperatura  $\Theta$ .

Smoluchowski (1898) e Gehrcke (1900) hanno determinato sperimentalmente la grandezza  $\gamma$ . Poniamo

$$\gamma = cL \quad (7.103)$$

dove  $L$  indica la lunghezza del cammino medio delle molecole di gas. Smoluchowski ha trovato

$$\begin{array}{lll} \text{per l'aria} & \gamma = 1,70 & L = 0,000171 \cdot \frac{760}{p} \text{ cm} \\ \text{per l'idrogeno} & \gamma = 6,96 & L = 0,000129 \cdot \frac{760}{p} \text{ cm} \end{array}$$

dove  $p$  è la pressione del gas in millimetri di mercurio. Gehrcke ha ottenuto gli analoghi valori seguenti:

$$\begin{array}{ll} \text{per l'aria} & \gamma = 1,83L \\ \text{per l'idrogeno} & \gamma = 5,70L \end{array}$$

Smoluchowski ha trattato teoricamente il problema del salto di temperatura, utilizzando la teoria cinetica dei gas e ha ottenuto il seguente risultato. Sia  $\beta$  la frazione di molecole che, incontrando la superficie del corpo solido, vengono da esso assorbite e sono disperse uniformemente in tutte le direzioni con una velocità corrispondente alla temperatura del corpo; l'altra parte  $1 - \beta$  si riflette regolarmente e senza variazione di velocità. La teoria di Clausius dà

$$\gamma = \left\{ 0,70 + \frac{4\beta}{3(1-\beta)} \right\} L$$

si ottiene, dalla teoria di Maxwell

$$\gamma = \frac{15}{4\pi} \left\{ 1 + \frac{2\beta}{1-\beta} \right\} L$$

Smoluchowski ha mostrato che dalle precedenti osservazioni di Winkelmann, Kundt e Warburg, Brush e Schleiermacher, si deve concludere pure l'esistenza di un salto di temperatura.

# 8 Fondamenti della Termodinamica

## Introduzione

La Termodinamica, che interessa tutti i campi della Fisica, potrebbe essere trattata come una parte indipendente, fondamentale, per così dire, della Filosofia naturale ed essere poi designata sotto il nome di Energetica. Anticamente era chiamata, e talvolta è chiamata ancora oggi, scienza meccanica del calore, ma questa denominazione non abbraccia tutti gli elementi della scienza dell'energia ed è troppo restrittiva; corrisponde, infatti, al momento storico dello sviluppo di questa scienza, quando furono posti i primi fondamenti sulla base della teoria, allora nuova, del calore considerato come una forma cinetica dell'energia, cioè come un moto di natura speciale delle parti ultime della materia.

La Termodinamica si basa su due *principi fondamentali*. Uno di essi è sempre chiamato il primo principio, l'altro il secondo principio. Sono, in un certo senso, assiomi fisici, stabiliti empiricamente e che non possono essere dedotti da altri principi ancora più assiomatici, come, ad esempio, le leggi del moto di Newton; almeno, un tale tipo di deduzione non potrebbe conferire lo stesso carattere di generalità ai due principi della Termodinamica. Pur essendo pervenuti, puramente empiricamente, a questi due principi fondamentali, la loro correttezza è assolutamente certa, poiché tutti i fenomeni che osserviamo sono in pieno accordo con essi e, cosa ancor più importante, si è riusciti, in un numero elevatissimo di casi, a partire dai due principi della Termodinamica, hanno predetto nuovi fatti, previste nuove leggi di dipendenza tra i fenomeni e di conseguenza anche nuove proprietà della materia; in tutti questi casi le previsioni teoriche sono state confermate sperimentalmente.

Vedremo più avanti che il carattere di ciascuno dei due principi è essenzialmente diverso. Il primo principio è estremamente semplice e le forme che ha preso successivamente sono tra loro nel rapporto di una generalizzazione di un caso particolare, o come la causa ha le sue evidenti conseguenze. Il secondo principio è di natura più complessa, e i diversi enunciati che sono stati dati da Carnot, Clausius, Lord Kelvin, Helmholtz, Planck, Boltzmann, Pfaundler, Gibbs, ecc., appaiono di primo acchito esprimere verità totalmente diverse, non aventi tra loro alcuna relazione. È solo un esame preliminare più approfondito che specifica che tutti questi enunciati formulano in realtà la stessa proposizione assiomatica, considerata per così dire sotto diversi punti di vista.

Daremo in seguito, nell'esposizione di ciascuno dei due principi, brevi indicazioni sulla storia della Termodinamica; però, faremo conoscere assieme i nomi dei principali fondatori di questa scienza.

Il primo principio è interamente basato sui lavori di Robert Mayer (1842), Joule (1843) e Helmholtz (1847). Il secondo è stato enunciato per la prima volta da Sadi Carnot (1824) ma in una forma corrispondente alle idee della sua epoca sulla natura materiale del calore. Clausius (1850) ha modificato il punto di vista di Carnot in modo da accordarlo con la concezione cinetica del calore, e W. Thomson (Lord Kelvin) (1851) ha espresso gli stessi assiomi fisici in un altro modo; questi due scienziati possono, con Carnot, essere considerati i fondatori della Termodinamica. I lavori di Gibbs (1878), che hanno attirato l'attenzione fino alla fine del 1890, e quelli di Helmholtz (1884), hanno dato alla Termodinamica una nuova direzione, in primo luogo con l'introduzione dei concetti di energia libera e potenziale termodinamico, in secondo luogo con lo sviluppo della teoria dei cicli irreversibili, ed infine, in terzo luogo, con una

notevole generalizzazione (Gibbs), che ha permesso di applicare con successo la Termodinamica a fenomeni oltre il suo dominio.

La Termodinamica ha dato pure origine agli sviluppi della *teoria cinetica dei gas*.

## 2. Il primo principio

Il primo principio può essere formulato in un modo diverso, a seconda del punto di vista assunto.

Per l'energetica, cioè per lo studio delle proprietà generali dell'energia, il primo principio non è altro che il *principio della conservazione dell'energia*. Chiameremo *perpetuum mobile* di prima specie (per distinguerlo dal *perpetuum mobile* di seconda specie, di cui parleremo più avanti) un dispositivo che può svolgere un lavoro ininterrotto senza consumo di energia. Abbiamo visto quanto siano strettamente connesse la conservazione dell'energia e l'impossibilità di un *perpetuum mobile*; possiamo quindi definire il primo principio come segue:

Un *perpetuum mobile* di prima specie è impossibile.

Ricordiamo che, nel primo volume, abbiamo espresso il primo principio dicendo che *l'energia di un corpo è una funzione di stato di questo corpo*, cioè è interamente determinata in modo quantitativo da questo stato. Quando un corpo o un sistema di corpi passa da uno stato iniziale A ad un nuovo stato B, la variazione della quantità di energia del corpo o del sistema è indipendente dal percorso lungo il quale avviene tale passaggio. Se il corpo o il sistema ritorna al suo stato originario dopo qualsiasi cambiamento, anche la quantità di energia totale del corpo o del sistema ritorna al suo valore originario.

Per la Termodinamica, nella quale viene attribuita particolare importanza al ruolo del calore, il primo principio consiste nel fatto che *il calore è una forma di energia*, e quindi equivale a un certo lavoro. Quando si misura il calore  $q$  e il lavoro  $r$  con unità determinate e quando queste due grandezze sono equivalenti, cioè quando una di esse è spesa per la produzione dell'altra, esiste sempre, tra le due grandezze, il rapporto seguente:

$$r = Eq \quad q = Ar \quad (8.1)$$

dove  $E$ , è l'equivalente meccanico del calore, e  $A = 1/E$ , l'equivalente termico del lavoro, sono numeri costanti. Da questo punto di vista, il primo principio è ancora detto *principio di equivalenza*.

Si limita il significato del primo principio, quando lo si considera come il *primo principio della teoria meccanica del calore* e quando lo si formula con questa proposizione: *il calore è l'energia cinetica o del movimento delle molecole e degli atomi che costituiscono i corpi*. Si introduce così nel principio un elemento ipotetico e forse non assolutamente certo, poiché non si può affermare che tutti i movimenti delle molecole e degli atomi corrispondano esclusivamente all'energia termica di un corpo.

I tre enunciati precedenti del primo principio stanno tra loro come un caso generale a un caso particolare, o come una causa (il calore lo è dell'energia cinetica) al suo effetto (il calore è equivalente al lavoro).

I lavori degli scienziati, che stabilirono il primo principio, sono divisi in tre gruppi, corrispondenti alle due proposizioni e al problema seguente;

1. Il calore non è una sostanza; è determinato dal moto degli elementi ultimi dei corpi.
2. L'energia non può essere creata o distrutta: tutte le forme di energia sono equivalenti tra loro e al lavoro.
3. Determinazione del valore numerico  $E$  dell'equivalente meccanico del calore.

Il calore è stato considerato fino al 1850 come una sostanza di natura particolare, il *calorico*, mentre erano idee diverse molto avevano corso sui rapporti di questa sostanza con la flogistica dei chimici e la materia luminosa dei partigiani della teoria dell'emissione. La questione della ponderabilità del calorico ha occupato per molto tempo i fisici, fino a quando gli esperimenti



di Rumford, descritte nelle sue memorie *An Inquiry concerning the Weight of Heat* (1799), hanno dimostrato che il calorico deve essere classificato tra gli imponderabili. Il calore latente, nell'antica concezione, risultava dalla proprietà del calorico di unirsi alla materia e quindi cessare di essere libero e osservabile (Black). La comparsa del calore nello sfregamento si spiegava con il passaggio di parte della sostanza del corpo strofinato allo stato polverizzato (limatura, trucioli); si ammetteva che la capacità termica della polvere prodotta era inferiore a quella della sostanza compatta, cioè che alla stessa temperatura la polvere contenesse meno calorico.

L'idea che il calore è un tipo di movimento, così come indicazioni più o meno oscure dell'indistruttibilità della forza o di un'altra grandezza non sempre ben definita, si trovano già in molti autori antichi. Bacon ha espresso assai esplicitamente l'opinione che il calore è un tipo di movimento: lo stesso modo di vedere era condiviso da Boyle, Newton, Lavoisier e altri ancora.

Di grande interesse sono gli esperimenti di Rumford (1798) e di Hunphry Davy (1799). Rumford (Benjamin Thomson, un americano che visse in Baviera e lì ottenne il titolo di conte) ha determinato il riscaldamento che si verifica nella perforazione dei cannoni. Dopo aver immerso l'utensile per forare e il cilindro solido nell'acqua, ha trovato che 26,6 libbre d'acqua bollivano dopo 2,5 h. La rotazione del trapano era prodotta da un cavallo ed è il lavoro di questo cavallo che era all'origine del calore prodotto. Da ciò è emersa la possibilità di effettuare una misura approssimativa dell'equivalente meccanico del calore, ammettendo che il lavoro di un cavallo sia di 75 chilogrammetri al secondo. Questo lavoro è stato in grado di riscaldare 26,6 libbre d'acqua da 0° a 100° nell'arco di 2,5 ore; si deduce facilmente da ciò che  $E = 570,9$ , vale a dire che una grande caloria equivale a 570,9 kJ. Sebbene questo numero si discosti in modo significativo dal valore esatto (425) è comunque dello stesso ordine. L'importanza degli esperimenti di Rumford consiste nel fatto che essi hanno stabilito direttamente, sperimentalmente, l'inesistenza di un cambiamento della capacità termica, quando una massa compatta passa allo stato di limatura fine. Ciò rendeva inammissibile la spiegazione sopra menzionata del riscaldamento dei corpi per attrito. Sottolineando che l'attrito è una fonte inesauribile di calore, Rumford esprimeva chiaramente l'idea che, in un tale fenomeno, il calore dovuto all'attrito può essere solo movimento. Tuttavia, H. Poincaré, nelle sue lezioni Classiche sulla Termodinamica, ha sottolineato che l'esperimento di Rumford non è così conclusivo come sembra a prima vista. In effetti, mostra solo che a temperatura ordinaria, il bronzo compatto e la sua limatura hanno la stessa capacità termica. Ma non ne consegue che si debbano calcolare le quantità totali di calore rispettivamente contenuti negli stessi pesi di questo bronzo compatto e di questa limatura.

Gli esperimenti di Davy (1799), che sfregava l'uno contro l'altro due pezzi di ghiaccio posti sotto la campana di vetro o di una pompa ad aria raffreddata sotto 0°, hanno un significato ancora più decisivo. I due pezzi di ghiaccio, la cui temperatura era di circa  $-2^{\circ}C$  ( $29^{\circ}F$ ), fondevano completamente; l'acqua formata aveva una temperatura di circa  $+2^{\circ}C$  ( $35^{\circ}F$ ). La capacità termica dell'acqua è doppia di quella del ghiaccio; di conseguenza, in questo esperimento, la produzione del calore necessario alla fusione del ghiaccio era accompagnata da un aumento e non da una diminuzione della capacità termica della sostanza sottoposta ad attrito. Lo stesso Davy non fu convinto fino al 1812 dell'importanza capitale dei suoi esperimenti e del fatto che "la causa immediata del calore è il movimento".

Thomas Young (1807) e Ampère (1821) si riallinearono al modo di vedere di Rumford e di Davy.

Tra i precursori di R. Mayer, bisogna ancora citare Mohr (1837), Séguin (1839) e Colding (1842), così come Sadi Carnot. Il lavoro di Mohr apparve nel 1837 in un giornale molto poco diffuso, senza che l'autore conoscesse questa pubblicazione. Akine segnalò questo memoria nel 1864 e Mohr la pubblicò di nuovo nel 1868. Séguin fece apparire il suo libro nel 1839 sotto il titolo *De l'influence des chemins de fer et de l'art de les construire*. Infine, Colding presentò nel 1842 all'Accademia danese una serie di memorie, che furono stampate solo nel 1851. Nei lavori che abbiamo appena citato, si esprimono idee più o meno chiare sull'equivalenza tra calore e lavoro,

sulla conservazione o indistruttibilità di una certa entità al di fuori della materia, e altre visioni analoghe. Si incontra anche nell'opera di Séguin un calcolo dell'equivalente meccanico del calore, seguente circa il metodo di Mayer (vedi sotto), trovò  $E = 367$ . Bisogna infine ricordare che nell'edizione postuma delle note inedite di Sadi Carnot (morto nel 1832) si trovano formalmente indicati non solo il primo principio, ma anche i metodi principali di misura dell'equivalente meccanico del calore.

Le idee di Redtenbacher (1857), che considerava il calore come un movimento dello strato di etere che circonda ogni particella di materia, rappresentano piuttosto un passo indietro.

La memoria di R. Mayer, in cui il primo principio fu formulato per la prima volta con perfetta precisione, e che contiene un calcolo scientificamente condotto dell'equivalente meccanico del calore, apparve nel 1842.

Joule iniziò verso il 1840 le sue misure sperimentali dell'equivalente meccanico del calore con vari metodi. La prima delle sue memorie è stata letta per la prima volta il 21 agosto 1843 in una seduta dell'Associazione Britannica a Cork. Ha pubblicato nel 1847 le sue celebri esperienze sull'attrito dei liquidi; una descrizione dettagliata di questi esperimenti apparve nel 1850.

L'opera classica di Helmholtz sulla conservazione della forza, nella quale il principio di conservazione dell'energia (come lo si chiama abitualmente oggi) è stato esteso a tutti i fenomeni fisici, è stata pubblicata nel 1847.

### 3. L'equivalente meccanico del calore

Dall'uguaglianza (1)

$$r = Eq \quad (8.2)$$

nella quale  $r$  indica il lavoro,  $q$  la quantità di calore ad esso equivalente, risulta chiaramente che  $E$  è uguale al numero di unità di lavoro equivalenti a una unità di calore; il valore numerico di  $E$  dipende dalla scelta delle unità di misura del lavoro e del calore. Abbiamo già parlato, delle unità di calore e abbiamo visto che, a causa dell'influsso della temperatura sulla capacità termica dell'acqua, bisogna sempre, nella misura delle calorie, indicare a quale temperatura si riferisce.

Se si misura il lavoro in chilogrammetri e se si intende, per chilogrammo, il peso di un campione determinato di massa, la grandezza del chilogrammetro e quindi anche il valore di  $E$  dipenderanno dalla latitudine del luogo o più esattamente dall'accelerazione  $g$ . Più  $g$  è grande, più il valore assoluto del chilogrammetro è grande e più  $E$  è piccolo. Quando  $E$  e  $g$  si riferiscono a un punto dato della superficie terrestre,  $E'$  e  $g'$  a un altro punto, si ha

$$\frac{E}{E'} = \frac{g'}{g} \quad (8.3)$$

Un chilogrammetro è uguale a  $g \cdot 10^7 \text{ erg} = g \text{ joule}$  dove  $g$  si deve esprimere in metri al secondo ( $\text{m/s}^2$ ). Se si prende una grande caloria è uguale a  $^{4200}/_g \text{ kgm}$ . Possiamo dire, generalizzando, che quando nel sistema piccola caloria-erg

$$E = e \cdot 10^7 \frac{\text{erg}}{\text{pic. cal}} = e \frac{\text{joule}}{\text{pic. cal}} \quad (8.4)$$

si ha, nel sistema grande-caloria-chilogrammetro

$$E = \frac{1000}{g} e \frac{\text{kgm}}{\text{gr. cal}} \quad (8.5)$$

dove  $g$  deve essere espresso in unità  $\text{m/s}^2$ , cioè avere un valore di circa 9,8. Il valore di  $e$  è vicino a 4,2 e dipende solo dalla scelta della temperatura alla quale si riferisce la piccola caloria. Poniamo

$e = 4,2$  e  $g = 9,8$ , otteniamo nel secondo sistema  $E = 428,6$ ; se  $e = 4,189$  e  $g = 9,81$ , si ha  $E = 427,0$ ;  $e = 4,189$  e  $g = 9,82$  danno  $E = 426,6$ . Quando si impiega, per la misura della piccola caloria, la capacità termica media dell'acqua tra  $0^\circ$  e  $100^\circ$ ,  $e$  e di conseguenza anche  $E$  diventano ancora più piccoli.

Passiamo ora ai metodi per determinare le grandezze  $e$  ed  $E$ . Questi metodi possono essere suddivisi in metodi teorici e sperimentali, sebbene si basino in gran parte sul confronto di un lavoro determinato con la quantità di calore ad essa equivalente. Nei metodi teorici tuttavia, questo confronto è, per così dire, mascherato dal fatto che si calcola  $E$  mediante una formula preliminarmente stabilita, che si riferisce a un fenomeno fisico qualunque e che contiene, oltre a  $E$  altre grandezze fisiche, il cui valore numerico è già noto grazie a misure specifiche. Nei metodi sperimentali, si ottiene  $E$  per confronto il più diretto possibile delle grandezze  $r$  e  $q$ , cioè realizzando sperimentalmente uno dei casi di trasformazione del lavoro in calore, o, meno frequentemente, del calore in lavoro.

Esistono due metodi teorici per la determinazione di  $E$ : il metodo di R. Mayer e un metodo basato sulle proprietà dei vapori saturi.

I. METODO DI R. MAYER. - La capacità termica  $c_p$  di un gas a pressione costante è maggiore della sua capacità termica  $c_v$  a volume costante, poiché il gas dilatandosi compie lavoro. Scrivendo che questo lavoro è proporzionale alla differenza  $c_p - c_v$ , abbiamo ottenuto la relazione

$$c_p - c_v = AR = \frac{1}{E}R \quad (8.6)$$

dove  $R$  è la costante della formula di Clapeyron  $pV = RT$ , uguale a

$$R = 29,27\delta^{-1} \quad (8.7)$$

se si assume come unità di lunghezza il metro, per unità di peso il chilogrammo;  $\delta$  è la densità del gas rispetto all'aria. Stabiliremo di nuovo più avanti la formula (6); essa dà

$$E = \frac{R}{c_p - c_v} \quad (8.8)$$

Quando si introduce la grandezza  $k = c_p/c_v$ , si ottiene

$$E = \frac{R}{c_p \left(1 - \frac{c_v}{c_p}\right)} = \frac{R}{c_p \left(1 - \frac{1}{k}\right)} = \frac{Rk}{c_p (k - 1)} \quad (8.9)$$

R. Mayer, che ha assunto valori inesatti per le grandezze entranti in questa formula, ha ottenuto  $E = 367$ . Se, per l'aria, si pone nella (8)  $R = 29,3$ ,  $c_p = 0,2375$  e  $c_v = 0,1696$ , si ha

$$E = 424 \quad (8.10)$$

Rowland, prendendo  $k = 1,4053$  (Röntgen), ha trovato  $E = 430,3$ ; prendendo  $k = 1,397$  (Amagat),  $E = 436,6$ ; e prendendo il valore di Regnault per la velocità del suono,  $E = 429,6$ . Come valore medio più probabile, Rowland ha trovato, per la latitudine di Baltimora ( $39^\circ 18',9$ ,  $g = 9,8005$ )

$$E = 427,7 \quad (8.11)$$

La formula (6) si riferisce a gas perfetti. Quando si sceglie, invece dell'equazione  $pV = RT$ , una delle altre equazioni di stato che sono state proposte, quella di Van der Waals o quella di Clausius per esempio, la formula (9) assume una forma molto complessa. Prendendo la formula

$$\frac{pv}{p_1 v_1} = a + b \frac{v_1}{v} + c \left(\frac{v_1}{v}\right)^2 + \left[ l + m \frac{v_1}{v} + n \left(\frac{v_1}{v}\right)^2 \right] t$$

che esprime secondo Jochmann le osservazioni di Regnault sull'aria e l'acido carbonico, si ottiene, invece della (8), un'espressione molto complicata, da cui si deduce per l'aria, dopo aver introdotto i valori numerici corrispondenti delle costanti  $a, b, c, l, m, n$ :

$$E = 429,6$$

I valori delle costanti, che si riferiscono all'acido carbonico, danno

$$E = 436,6$$

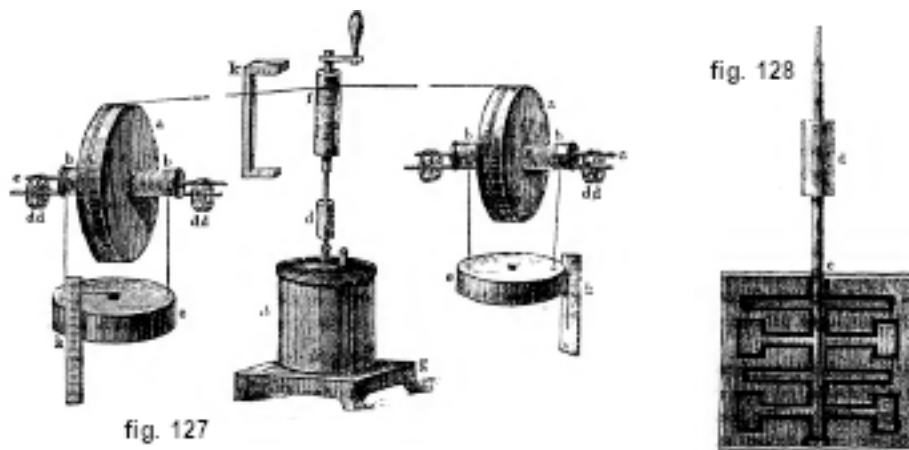
II. METODO BASATO SULLE PROPRIETÀ DEI VAPORI SATURI. - Dimostreremo in seguito la formula importante che segue:

$$\rho = \frac{T}{E} (\sigma - s) \frac{\partial p}{\partial t} \quad (8.12)$$

dove  $\rho$  indica il calore latente di vaporizzazione di un liquido,  $T$  la temperatura assoluta alla quale avviene questa vaporizzazione,  $\sigma$  il volume specifico del vapore saturo (numero di metri cubi occupati da un chilogrammo di vapore),  $s$  il volume specifico del liquido (numero analogo per il liquido;  $s = 0,001$  per l'acqua),  $p$  la tensione del vapore saturo, che è una funzione della temperatura  $t$ ,  $\frac{\partial p}{\partial t}$  la derivata di questa funzione. Le grandezze  $\rho, \sigma, s$  sono funzioni della temperatura e  $\sigma$  è in particolare una funzione decrescente, perché maggiore è la temperatura, maggiore è la densità del vapore saturo. Le quantità  $\rho$  e  $\frac{\partial p}{\partial t}$  sono state determinate molto esattamente, per esempio, come vedremo più avanti. La misura di  $\sigma$  presenta grandi difficoltà; indicheremo tuttavia, nel seguito, alcuni metodi che possono essere impiegati. Tutte le grandezze della formula (12) possono quindi ritenersi note (per l'acqua) e questa formula può essere utilizzata per determinare  $E$ . Perot, che ha determinato il valore di  $\sigma$  per l'acqua, ha trovato  $E = 424,63$ .

Consideriamo ora metodi di confronto puramente sperimentali del lavoro  $r$  con il calore  $q$  ad esso equivalente. Vi è tutta una serie di tali metodi. Potremmo raggruppare per autore tutte le opere di questo genere, mettendo al primo posto i classici esperimenti di Joule, che sono stati condotti secondo quasi tutti i metodi conosciuti, e poi esponendo le ricerche di altri scienziati. Ma preferiamo classificare le diverse misure della quantità  $E$ , secondo i metodi.

III. METODO DELL'ATTRITO. - Quando si fa girare, in un liquido, un asse munito di palette, occorre spendere un certo lavoro  $r$  per vincere l'attrito (resistenza) del liquido; in quest'ultimo si libera contemporaneamente una certa quantità di calore  $q$ . L'esperienza deve essere organizzata in modo tale che si possa misurare  $q$  e  $r$ . Questo metodo è stato utilizzato da Joule, Rowland e altri.



A. *Esperienze di Joule*. Il dispositivo utilizzato da Joule è rappresentato dalla figura 127. Un recipiente metallico B, che funge da calorimetro, è posto su una piccola base in legno, il cui

tavolo superiore è costituito da doghe non unite in legno. Questo recipiente, la cui sezione è data dalla figura 128, è attraversato da un asse dotato di alette laterali. Queste alette sono disposte a gruppi di quattro, due dei quali hanno la forma di lamine strette e le altre due di palette (a). Ci sono otto di questi gruppi di alette, disposti su piani verticali formanti tra loro angoli di  $45^\circ$ . Alla parete laterale del recipiente sono pure fissati quattro file di lamine (b) disposte radialmente e formanti tra loro angoli di  $90^\circ$ . Esse sono ritagliate in modo da non generare il moto delle alette (a) e a impedire al contrario all'acqua, che si trova nel recipiente, di ruotare come una sola massa. Le alette subiscono di conseguenza, nella loro rotazione, una grande resistenza. Nel coperchio del calorimetro è praticato a fianco dell'asse un'apertura, per l'introduzione di un termometro prima e dopo l'esperienza. Un cilindro di legno  $d$  è intercalato tra le due parti metalliche dell'asse, opponendosi così alle perdite di calore da questo asse. Sulla parte metallica superiore (fig. 127) può essere inserito un cilindro in legno  $f$ , attorno al quale sono avvolte nello stesso senso due corde: queste abbandonano la superficie del cilindro in due punti opposti, in modo che se si tira sulle due corde, queste si srotolano nello stesso tempo e fanno ruotare il cilindro. Le estremità delle corde sono fissate a carrucole  $a, a$ , i cui assi si trovano sui cerchi incrociati di quattro ruote mobili, allo scopo di ridurre l'attrito. Sulle parti  $b, b$  di maggior diametro degli assi delle carrucole sono avvolte corde, alle cui estremità sono attaccati dei pesi di piombo  $e, e$ . A fianco di questi pesi, sono montati dei righelli graduati  $k, k$ , che servono a determinare, nella loro caduta, l'altezza dei pesi  $e, e$  al di sopra del suolo.

Lo svolgimento dell'esperienza è il seguente. Il calorimetro le cui parti hanno una capacità termica nota, è riempito d'acqua: di quest'ultima sono indicati il peso e la temperatura. Quando i pesi  $e, e$  sono nelle loro posizioni più elevate, le corde sono avvolte sul cilindro  $f$ . Si lasciano allora cadere i pesi  $e, e$ . Essi mettono in movimento le carrucole  $a, a$ , sulle quali scorrono le corde e fanno quindi ruotare il cilindro  $f$  e, con esso, l'asse e le alette nel calorimetro B. L'esperienza è ripetuta 20 volte di seguito, essendo i pesi ogni volta riportati alla loro altezza iniziale e le corde avvolte sul cilindro  $f$ , in modo da non provocare la rotazione dell'asse e delle alette in B. Dopo la ventesima caduta dei pesi, si misura nuovamente la temperatura dell'acqua del calorimetro. L'innalzamento di temperatura era di circa  $0,5^\circ F$ , nelle esperienze di Joule.

Per calcolare  $E$  è stato necessario determinare le grandezze che sono equivalenti, ovvero il calore  $q$  rilasciato nel calorimetro a causa dell'attrito, e il lavoro  $r$  compiuto per vincere tale attrito. Il calore  $q$  era ottenuto facendo il prodotto della capacità termica del calorimetro per il suo aumento di temperatura, e introducendo una correzione relativa alla perdita di calore per irraggiamento.

Sia  $P$  uno dei pesi,  $h$  l'altezza della caduta; il lavoro totale, prodotto in  $n$  innalzamenti ( $n = 20$ ) dei due pesi è uguale a  $2nPh$ . Ma tutto questo lavoro non è impiegato a vincere la resistenza dell'attrito dell'acqua. In primo luogo, i pesi possiedono, nel momento in cui raggiungono il suolo, una certa velocità  $v$ , e quindi un'energia  $\frac{P}{2g}v^2$  che, nell'urto dei pesi sul suolo, si trasforma in calore; quest'ultimo non riguarda il calorimetro. la grandezza  $\frac{v^2}{2g} = h_1$  è l'altezza dalla quale i pesi dovrebbero cadere liberamente per raggiungere il suolo con la velocità  $v$ ; è chiaro che il lavoro  $2nPh_1$  è perso per il calorimetro. In secondo luogo, una parte  $r'$  del lavoro è speso a vincere le resistenze dell'attrito degli assi delle carrucole e per tendere e piegare le corde. Infine le corde tese si accorciano, non appena i pesi si sono fermati e compiono così un lavoro  $r''$ , impiegato nel far ruotare l'asse e le alette. Il lavoro totale  $e$  equivalente a  $q$  è quindi

$$r = 2nP(h - h_1) - r' - r''$$

Non entreremo nei dettagli sul modo in cui si determinano le correzioni  $r'$  e  $r''$ . Come media, in tutte le esperienze che ha svolto con l'acqua, Joule ha trovato

$$E = 773,64 \frac{\text{libbre piede}}{\text{cal inglese}}$$

dove si deve intendere per caloria inglese la quantità di calore necessaria ad innalzare di  $1^\circ F$  la temperatura di una libbra inglese di acqua.

Il numero trovato da Joule è, nelle nostre unità

$$E = 424,30 \frac{kgm}{gr.cal}$$

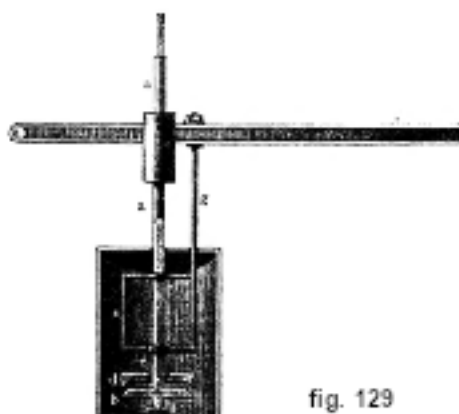
Joule ha eseguito anche esperienze nelle quali l'attrito avveniva nel mercurio. Il calorimetro e le parti metalliche all'interno erano di ghisa. L'asse portava sei grandi palette verticali e la parete del calorimetro otto divisorie fisse. La piccola capacità termica del mercurio presentava il vantaggio di procurare un maggior innalzamento di temperatura; esso era di  $2,4^\circ F$  nelle esperienze di Joule. Due serie di esperienze fatte con mercurio hanno dato

$$E = 773,762 \frac{libbre\ piede}{cal\ inglese} = 424,37 \frac{kgm}{gr.cal}$$

e

$$E = 776,303 \frac{libbre\ piede}{cal\ inglese} = 425,77 \frac{kgm}{gr.cal}$$

Joule ha inoltre determinato  $E$  con un attrito ghisa contro ghisa nel calorimetro. Lo strumento, che ha utilizzato a tale scopo, è rappresentato in spaccato nella figura 129.



Nel calorimetro, è solidamente calettato sull'asse un disco circolare  $b$  a forma di tronco di cono. Lungo lo stesso asse scorrono liberamente due anelli con un telaio  $c$ , un manicotto  $e$  e una lastra di ghisa circolare  $d$  collegata ai due anelli, di cui si vede la forma in figura. Al telaio  $c$  è fissata un'asta  $g$  collegata a una leva a un solo braccio  $f$ . Quando si esercita una pressione sull'estremità di destra di questa leva, la lastra  $d$  preme sul disco ruotante  $b$ ; tra questi si produce un attrito, che oppone una resistenza alla rotazione dell'asse, cioè alla caduta dei pesi. L'energia di movimento persa dai pesi si ritrova, se si fanno le dovute correzioni, sotto forma di calore, nel calorimetro riempito d'acqua. Oltre alle combinazioni che abbiamo appena menzionato, Joule ne introdusse un'altra, nel tentativo di determinare quale frazione del lavoro svolto dai pesi fosse impiegata per produrre uno scuotimento vibratorio dello strumento e il suono molto forte che accompagnava l'attrito ghisa su ghisa. Il riscaldamento dell'acqua raggiunse  $4,3^\circ$  in una serie di esperienze,  $1,5^\circ$  in un'altra. Queste due serie di esperienze hanno dato

$$E = 776,997 \frac{libbre\ piede}{cal\ inglese} = 426,14 \frac{kgm}{gr.cal}$$

e

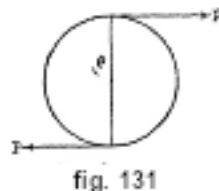
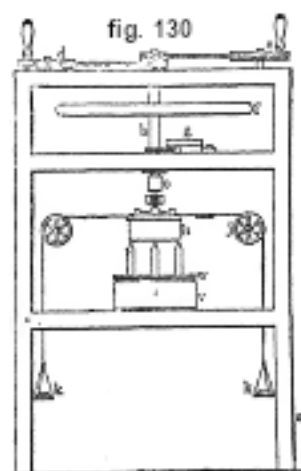
$$E = 774,880 \frac{libbre\ piede}{cal\ inglese} = 425,00 \frac{kgm}{gr.cal}$$

Si ottiene, come valore medio risultante da tutte le esperienze di Joule,

$$E = 772 \frac{\text{libbre piede}}{\text{cal inglese}} = 423,4 \frac{\text{kgm}}{\text{gr.cal}}$$

essendo la grande caloria relativa a una temperatura dell'acqua compresa tra 13° e 15°.

Joule riprese nel 1878 le sue esperienze sulla misura della grandezza  $E$  per attrito, ma modificando la costruzione del suo strumento onde realizzare un'idea di Hirn (*Théorie mécanique de la chaleur*, 3° edizione, pag. 92). Il calorimetro  $h$  (fig. 130), pieno d'acqua e dotato di un asse con alette e paratie fisse, è sospeso quasi liberamente in aria e si appoggia leggermente solo su tre piccole aste in legno, fissate al contenitore  $w$ ; quest'ultimo è immerso in un secondo recipiente  $v$  contenente acqua. L'asse  $b$  è messo in moto manualmente, per mezzo di due ruote  $d, e$  dotate di manovelle. Sull'asse  $b$  sono messi un volano  $f$  e una ruota dentata ingranata con un contagiri  $g$ .



Al perimetro superiore del calorimetro sono fissate lateralmente due corde, che passano su carrucole e sono dotate di piatti  $kk$ , sui quali possono essere collocati dei pesi; sia  $p$  il peso di uno di questi con il peso marcato. La figura 131 dà una sezione orizzontale del calorimetro e indica la direzione della coppia  $pp$ , che tende a far ruotare il calorimetro in un verso stabilito, essendo il momento di rotazione della coppia uguale a  $2p\rho$ , dove  $\rho$  è il raggio della sezione trasversale del calorimetro. Il movimento dell'asse e delle alette nell'acqua tende a far ruotare il calorimetro in un verso opposto; è quindi necessario regolare i pesi  $p$  e la velocità di rotazione dell'asse in modo che il calorimetro rimanga immobile. L'attrito agisce allora nel calorimetro, in ogni istante, come una coppia il cui momento è  $2p\rho$ . In una rotazione completa dell'asse, il lavoro di questa coppia è  $2p \cdot 2\pi\rho = 4\pi p\rho$ ; dopo  $n$  rotazioni, effettuate durante l'esperienza e registrate dal contagiri  $g$ , il lavoro totale è

$$r = 4\pi n p \rho \quad (8.13)$$

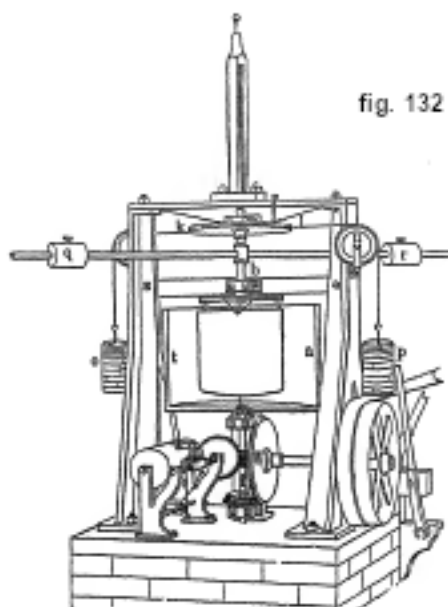
La quantità di calore equivalente  $q$  si deduce dall'innalzamento della temperatura nel calorimetro. Joule ha trovato in questo modo

$$E = 423,052$$

Rowland ha mostrato che i valori calcolati da Joule richiedevano alcune correzioni (riduzione delle temperature a quelle del termometro ad aria, ecc.); fatte queste correzioni, si ottiene, per la latitudine di Baltimora e per la caloria relativa a 15,7°

$$E = 426,2$$

B. Esperienze di Rowland, Miculescu, ecc. Le esperienze di Joule sull'attrito sono state riprese nel 1859 da Favre ( $E = 413,2$ ) e da Hirn ( $E$  compreso tra 409 e 450). Le ricerche più accurate sono dovute a Rowland (1879-1880) e sono state con un metodo analogo a quelle descritte. Lo strumento di Rowland è rappresentato in figura 132. Il calorimetro è sospeso da un grosso filo e forma un tutto solo con la ruota sul bordo della quale agiscono i pesi  $o, p$ , mediante due corde passanti per carrucole  $n$ . L'asse, dotato di un sistema complicato di alette, penetra nel calorimetro dal basso; è messo in moto da un motore a petrolio. Una vite senza fine sull'asse  $fe$  aziona un cronoscopio, che registra il numero di giri dell'asse; questo cronoscopio registra inoltre in ogni istante, dove la temperatura del calorimetro raggiunge successivamente valori stabiliti. Tutte le correzioni, necessarie per riportare le indicazioni del termometro alla scala assoluta, ecc., erano effettuate con la massima cura. I pesi  $o, p$  erano di  $7,5\text{ kg}$ ; l'innalzamento della temperatura raggiungeva i  $35^\circ$  e poteva crescere fino a  $45^\circ$  dopo un'ora; di solito l'osservazione durava circa 40 minuti. La temperatura iniziale dell'acqua non era sempre la stessa; era talvolta uguale a  $0^\circ$ , talvolta a  $20^\circ$ . Siccome gli istanti, in cui le diverse temperature erano raggiunte, erano annotati, si poteva determinare  $E$  in funzione della temperatura, cioè determinare il lavoro necessario per innalzare di  $1^\circ$  la temperatura di un chilogrammo di acqua; questa funzione  $E$  è evidentemente identica alla capacità termica dell'acqua in quanto dipende dalla temperatura. Si è osservato che  $E$  decresce da  $5^\circ$  a  $30^\circ$  per poi aumentare; *questi esperimenti costituiscono quindi un'accurata determinazione dell'influenza della temperatura sulla capacità termica dell'acqua.*



Non citeremo i valori trovati da Rowland e corretti poi da diversi fisici, poiché sono già stati dati con quelli dei lavori di Griffiths, Callendar e Barnes, Schuster e Gannon. Abbiamo ottenuto come risultato finale che la caloria da  $17^\circ$  a  $18^\circ$  è equivalente a  $4,184\text{ joule} = 41,84\text{ Merg}$  e che è uguale alla caloria media tra  $0^\circ$  e  $100^\circ$ . Graetz ha calcolato  $e$  per la caloria a  $15^\circ$  e ha trovato il valore  $e = 4,188\text{ joule}$ .

Miculescu ha compiuto le sue misure circa con lo stesso metodo di Michelson. Tuttavia, la temperatura del calorimetro immobile era mantenuta costante mediante un flusso continuo di acqua fredda, che circondava il calorimetro e portava via il calore formato. Mediante la velocità di scorrimento dell'acqua e del suo riscaldamento misurato termoelettricamente, si determina il calore  $q$  formatosi nel calorimetro. Il piccolo motore elettrico, che mette in movimento l'asse con le alette, è mobile; tende a ruotare in verso contrario e i due pesi si oppongono a tale movimento, come nelle esperienze di Rowland e Joule. Il lavoro  $r$  si calcola con la formula 813). Per Parigi e



per una temperatura compresa tra  $10^\circ$  e  $13^\circ$ , Miculescu ha trovato

$$E = 426,84 \frac{kgm}{gr.cal}$$

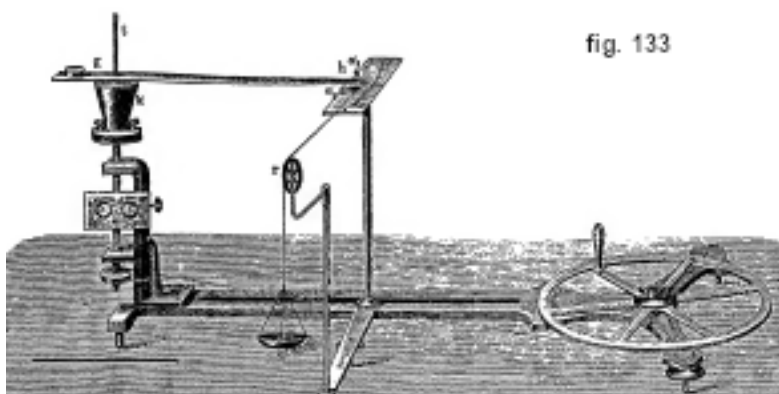
Rowland aveva trovato, per Baltimora e per la temperatura di  $11,5^\circ$ , il valore 428,2: la correzione per Parigi è uguale a  $-0,4$ , di modo che si ottiene per Parigi 427,8; questo numero differisce solo dello 0,25% da quello di Miculescu. Graetz, per mezzo delle osservazioni di Miculescu ha calcolato il valore  $e = 4,1811$  joule.

Crémieu e Rispail (1908) hanno eseguito esperienze di attrito in un calorimetro a ghiaccio, che era in vaso Dewar a parete doppia. Hanno ottenuto il valore  $e = 4,1851$  joule.

Puluj ha costruito uno strumento, che permette di determinare la grandezza  $E$  assai rapidamente. Sulla piccola ruota di una macchina centrifuga (fig. 133), è inserito un asse dotato di un contagiri. Questo asse porta nella sua parte superiore un recipiente conico in acciaio, aperto in alto, nel quale è posto un altro recipiente della stessa forma, chiuso in alto e pieno di mercurio. Un ago  $gh$  è fissato al coperchio di questo recipiente, che presenta un'apertura attraversata da un termometro  $t$ . Dall'estremità  $h$  dell'ago parte una corda, che passa per una puleggia  $r$ : questa corda sostiene un piatto  $S$ . La scala orizzontale sotto l'estremità  $h$  serve a osservare il movimento dell'ago. Con una manovella si fa ruotare la grande ruota, in una direzione tale che il vaso  $k$  tende a imprimere al recipiente che lo contiene e all'ago  $gh$  un movimento in senso opposto a quello delle lancette di un orologio (guardando lo strumento dall'alto). Sul piatto  $S$  è posto un peso: la velocità di rotazione dell'asse e del vaso  $k$  è regolata in modo che l'estremità  $h$  rimanga immobile. Il lavoro  $r$  dell'attrito è allora dato dalla formula

$$r = 2n\pi p\rho$$

nella quale  $n$  indica il numero di rotazioni dell'asse indicate dal contagiri,  $p$  il peso agente sull'estremità  $h$  della corda,  $\rho$  la distanza dal punto di applicazione della forza  $p$  all'asse di rotazione. Più esattamente, bisognerà sostituire  $p$  con  $p + p'$ , dove  $p'$  indica il piccolo peso necessario per vincere l'attrito della ruota  $r$ . La quantità di calore equivalente  $q$  è determinata per mezzo dell'aumento di temperatura dei due recipienti in acciaio e del mercurio contenuto da uno di essi, dovendo d'altronde compiere una correzione relativa alla perdita di calore per irraggiamento e per conducibilità.

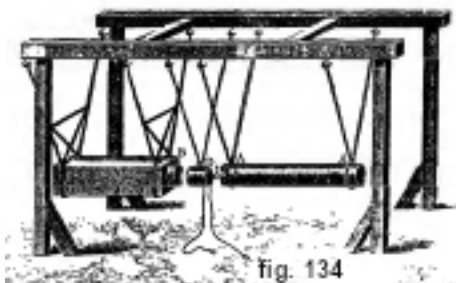


Puluj ha trovato con questo strumento  $E = 426,6$ ; Sahulka ha ottenuto  $E = 426,26$  con uno strumento leggermente modificato.

Strumenti dimostrativi per la misura dell'equivalente meccanico del calore sono stati costruiti da Christiansen (1893), Slotte (1902), Grimsehl (1903), Hepsel (1904), Callendar (1905), Smirnow (1907) e Kann (1908).

La parte essenziale dello strumento di Grimsehl è un cilindro orizzontale di legno, del peso (di  $5\text{ kg}$ ) che cadendo fa ruotare attorno al proprio asse. In una cavità conica del cilindro ligneo è inserito un vaso conico di rame, tenuto a riposo e collegato con un manometro. Sul manometro è possibile leggere il riscaldamento del vaso di rame dovuto all'attrito. L'altezza di caduta del peso è di  $70\text{ cm}$  e il lavoro è pertanto uguale a  $3,5\text{ kgm}$ ; l'altezza di ascensione del manometro è di  $38\text{ mm}$ , ciò che corrisponde a un riscaldamento di circa  $1,9^\circ$ . La quantità di calore sviluppata può essere determinata, conoscendo la capacità termica del recipiente.

IV. METODO DELL'URTO: ESPERIENZE DI HIRN. - Nell'urto di due corpi non elastici, la maggior parte della forza viva di questi corpi scompare; al suo posto, appare una quantità di calore, che le è equivalente e di conseguenza anche al lavoro compiuto per mettere i corpi in moto. Su questo fatto è basato il metodo di Hirn; il suo strumento è rappresentata in fig. 134. A un cavalletto di legno è sospeso un blocco di pietra M, pesante  $941\text{ kg}$  e dotato alla sua estremità B di un disco in ferro; il cavalletto sostiene ancora un cilindro di ferro AA (pesante  $350\text{ kg}$ ) e un cilindro di piombo D, lungo il cui asse è forato un canale senza sbocco, di modo che, nella posizione verticale, quest'ultimo cilindro rappresenta un recipiente a pareti spesse. Due corde (si veda la figura) permettono di sospenderlo in posizione verticale.



Si determina, prima dell'esperienza, la temperatura del cilindro D con un termometro  $t$ , che viene poi tolto. Si sposta allora il cilindro AA verso destra, ciò che innalza il suo centro di gravità di un'altezza  $h$ , corrispondente un lavoro  $ph$ , se  $p$  è il peso del cilindro AA. Si lascia poi il cilindro AA; esso urta il cilindro di piombo D e continua ancora a muoversi un poco in avanti, innalzandosi il suo centro di gravità di una piccola altezza  $h'$ ; nello stesso tempo, il blocco M di peso  $P$  si sposta pure nella stessa direzione, ciò che corrisponde a una salita  $h''$ . Il lavoro  $r$  che si trasforma in calore nel momento dell'urto, è evidentemente

$$r = p(h - h') - ph''$$

Si aveva, per esempio, in una esperienza di Hirn,  $h = 1,166\text{ m}$ ,  $h' = 87\text{ mm}$ ,  $h'' = 103\text{ mm}$ ,  $p = 350\text{ kg}$ ,  $P = 941\text{ kg}$ . Il peso del cilindro di piombo era di  $2,948\text{ kg}$ . Appena dopo l'esperienza, è levato, sospeso nella posizione verticale e si versa dell'acqua, di cui si prende la temperatura con un termometro. Se si osserva per un tempo sufficientemente lungo la temperatura del cilindro che si raffredda, si può calcolare la temperatura di questo cilindro immediatamente dopo l'urto e dedurne la quantità di calore  $q$  liberata nell'urto. Hirn ha trovato così

$$E = 425,2 \frac{\text{kgm}}{\text{gr. cal.}}$$

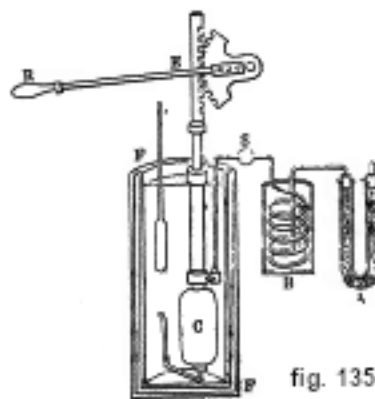
Koturnitzki (1905) ha fatto uno studio teorico approfondito di questo metodo. Rubens (1906) ha costruito un semplice dispositivo basato sul metodo dell'urto. Consiste in un tubo di ottone chiuso ad entrambe le estremità e riempito d'olio e nel quale si può muovere un cilindro di piombo. Il tubo è fissato a un asse di rotazione orizzontale, perpendicolare alla sua direzione longitudinale, e si tiene all'inizio verticalmente, trovandosi allora il cilindro di piombo nella

sua parte inferiore. Con una rotazione di  $180^\circ$ , il cilindro è riportato all'estremità superiore del tubo per poi cadere lentamente attraverso l'olio. Questa operazione è ripetuta qualche centinaia di volte e il riscaldamento è misurato con un termometro. Per ridurre la perdita di calore per irraggiamento, il tubo è circondato da un altro tubo di ottone liscio e nichelato.

V. METODO DELLA COMPRESSIONE DEL GAS. - Nella compressione isoterma di un gas alla temperatura  $t$ , dal volume  $v_1$  al volume  $v_2$  e dalla pressione  $p_1$  alla  $p_2$ , con  $p_1 v_1 = p_2 v_2$ , si compie il lavoro

$$r = p_2 v_2 \log \frac{p_2}{p_1} \quad (8.14)$$

Se si esprime  $v_2$  in metri cubi,  $p_2$  in chilogrammi per metro quadro di superficie, si ottiene  $r$  in chilogrammetri. La formula (14) sarà stabilita di nuovo più avanti. Come risultato del lavoro  $r$ , speso per la compressione del gas, appare una quantità  $q$  di calore equivalente, che si manifesta nello stesso gas. Joule ha utilizzato questo fenomeno per determinare  $E$ , calcolando  $r$  e misurando  $q$ . Il suo strumento è rappresentato in figura 135.



Nel recipiente cilindrico in rame C, è compressa dell'aria, mediante una pompa di compressione mossa da un braccio RE. L'aria attraversa dapprima tubi dissecanti A e una serpentina B, immerso in un recipiente pieno d'acqua, la cui temperatura è misurata con un termometro. Il cilindro C si trova in un calorimetro pieno d'acqua, la cui temperatura è pure misurata con un termometro. Bastavano circa 300 colpi rapidi di pompa, per portare l'aria in C a una pressione vicina a  $22 \text{ atm}$ . Si ha allora, nella formula (14),  $p_2 = 22 \cdot 10334 \text{ kg/m}^2$ ;  $v_2$  è uguale alla capacità del recipiente C espressa in metri cubi, e si aveva, nelle esperienze di Joule,  $v_2 = 0,002232$ ; il lavoro  $r$  si determina quindi con la formula

$$r = 22 \cdot 1034 \cdot 0,002232 \cdot \log 22$$

La quantità di calore equivalente a questo lavoro si ottiene mediante l'aumento di temperatura osservato nel calorimetro. Joule ha ottenuto in questo modo, come media dei risultati delle sue esperienze

$$E = 797 \frac{\text{libbre piede}}{\text{cal inglese}} = 436,1 \frac{\text{kgm}}{\text{gr.cal}}$$

L'aumento di temperatura del calorimetro era uguale a una frazione di grado Fahrenheit, e si poteva quindi considerare la compressione del gas come isoterma e utilizzare la formula (14). Joule ha pure fatto esperienze inverse, osservando la diminuzione di temperatura del calorimetro, nel liberare in aria dell'aria preliminarmente compressa nel cilindro G;  $r$  rappresenta allora il lavoro speso dall'aria, compiuto a spese del calore del calorimetro. Diverse esperienze, distinguibili per il grado di compressione preliminare del gas, hanno dato risultati concordi tra loro:  $E = 449,8 - 446,5 - 416,8$ .

VI. METODO DEI TUBI CAPILLARI. - Quando si fa attraversare ai liquidi dei tubi capillari, bisogna spendere un certo lavoro per vincere l'attrito all'interno dei tubi, nei quali si libera di conseguenza una quantità di calore equivalente. Joule ha alzato e abbassato, in un calorimetro cilindrico e pieno d'acqua, un pistone attraversato da un grande numero di tubi verticali capillari. Misurando il lavoro speso e il riscaldamento del calorimetro, Joule ha ottenuto

$$E = 770 \frac{\text{libbre piede}}{\text{cal inglese}} = 424,6 \frac{\text{kgm}}{\text{gr.cal}}$$

Esperienze analoghe di Hirn hanno dato  $E = 432,0$ .

VII. METODO DELL'INDUZIONE ELETTRODINAMICA. - Quando un corpo conduttore di elettricità, per esempio un corpo metallico, si muove in un campo magnetico, cioè in uno spazio in cui agiscono forze magnetiche, si originano correnti elettriche in questo corpo, che rappresenta una forma particolare di energia che si trasforma principalmente in calore.

La sorgente di calore qui è il lavoro che deve essere compiuto per mantenere il movimento del corpo, cioè per superare quella che viene chiamata la mutua azione tra le correnti elettriche generate (indotte) e il campo magnetico; questa mutua azione si traduce in una forza, che tende a spostare il conduttore in direzione opposta a quella del suo effettivo movimento. Joule faceva ruotare una bobina di filo, avvolta attorno a un nucleo di ferro, in un calorimetro posto tra i poli di un elettromagnete. Il lavoro era misurato, come negli esperimenti sull'attrito (fig. 127), dalla caduta di pesi che fornivano alla bobina una rotazione. Dopo aver apportato una serie di correzioni sulle quali non ci soffermeremo, Joule ottenne con questo metodo

$$E = 838 \frac{\text{libbre piede}}{\text{cal inglese}} = 459,62 \frac{\text{kgm}}{\text{gr.cal}}$$

Questo valore è verosimilmente il risultato della prima misura sperimentale della grandezza  $E$  (è stato pubblicato per la prima volta il 21 agosto 1843).

In seguito, Violle ha usato lo stesso metodo: un disco di rame ruotava nel calorimetro tra i poli di un elettromagnete. Ha trovato per  $E$  valori compresi tra 434,9 e 437,4. Recenti esperimenti di d'Arsonval hanno fornito numeri compresi tra 421 e 427.

Citeremo anche il metodo indicato da L. Weber (1895), in cui si misura la quantità di calore sviluppato da un campo magnetico rotante in un cilindro di rame. Baille e Fery (1898) hanno proposto un metodo simile.

VIII. METODO DEL RISCALDAMENTO DI CONDUTTORI CON UNA CORRENTE ELETTRICA. - Quando una corrente di intensità  $i$  attraversa per  $t$  secondi un conduttore di resistenza  $\rho$ , le forze elettriche compiono su questo conduttore un lavoro  $r$  uguale a

$$r = i^2 \rho t \text{ joule} = i^2 \rho t \cdot 10^7 \text{ erg} \quad (8.15)$$

se si esprime  $i$  in ampère e  $\rho$  in ohm. Ponendo il conduttore, la cui resistenza  $\rho$  in ohm è esattamente nota, in un calorimetro, e facendo passare attraverso questo conduttore per un tempo determinato  $t$  una corrente elettrica, la cui intensità si misura in ampère, possiamo calcolare il lavoro speso  $r$ . Il calorimetro indica la quantità di calore equivalente a questo lavoro e permette così di calcolare  $E$ . Le prime misure con questo metodo sono state fatte da Quintus Icilius. Esse hanno dato un valore inesatto ( $E = 399,7$ ), poiché l'ohm non era ancora noto in quel periodo (1857) con una sufficiente precisione.

Joule ha trovato con lo stesso metodo  $E = 429,4$ . Ha usato un termometro a mercurio, ha riportato la caloria a  $18,6^\circ$  e per l'ohm il valore ottenuto dalla Commissione della British Association. Facendo le necessarie correzioni, cioè riducendo le indicazioni del termometro a mercurio a quelle del termometro ad aria, e ammettendo che il valore dell'ohm preso da Joule fosse lo 0,9862 di quello dell'ohm attualmente adottato (resistenza di una colonna di

mercurio della sezione di  $1\text{ mm}^2$  e lunga  $1,063\text{ m}$  a  $0^\circ$ ) si ottiene, come valore di Joule corretto,  $E = 424,95$ , per la temperatura di  $18,6^\circ$  e la latitudine di Manchester.

Altre misure sono state eseguite da H. F. Weber, Jahn, Dieterici, Griffiths, Schuster e Gannon. Il valore di  $E$  trovato da Weber, corretto tenendo conto della nuova definizione dell'ohm, è uguale a  $422,33$ ; esso è troppo piccolo. Il valore ottenuto da Jahn, pure corretto, è uguale a  $430,00$  (la caloria era riferita a  $16^\circ$ ).

Dieterici (1888) ha effettuato misure molto accurate, servendosi come Jahn del calorimetro a ghiaccio. Ha determinato l'unità di calore dalla quantità di ghiaccio fuso a  $0^\circ$ . Se si prende per unità la capacità termica dell'acqua a  $0^\circ$ , la caloria media è uguale a  $1,0045$ . Dieterici ha trovato a  $0^\circ$  per Berlino

$$E = 429,4 \frac{kgm}{gr.cal}$$

o

$$E = 42,13 \frac{Merg}{pic.cal.} = 4,213 \frac{joule}{pic.cal}$$

Dieterici ha ripetuto più tardi le sue misure (1905) con mezzi migliori e ha trovato, per la caloria a  $11,5^\circ$ , il valore  $e = 4,1925\text{ joule}$ , e, per la caloria a  $15^\circ$  (Graetz),  $e = 4,1938\text{ joule}$ .

Le misure più precise ottenute con questo metodo sono state fatte da Griffiths (1893) e da Schuster e Gannon (1895); le ricerche di Griffiths sono durate 5 anni. Ha riferito la caloria a  $15^\circ$  e ha trovato, per la latitudine di Greenwich ( $g = 981,17$ ),

$$E = 427,88 \frac{kgm}{gr.cal}$$

Graetz ha trovato, per la media delle misure di Griffiths, per la caloria a  $15^\circ$ ,  $e = 4,1856\text{ joule}$ . Come valore medio delle migliori misure fatte fino al 1906, Graetz ha ottenuto, per la caloria a  $15^\circ$ , il valore

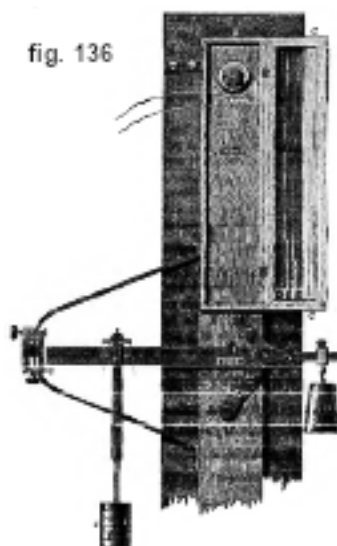
$$e = 4,1861\text{ joule}$$

L'errore non deve essere superiore a  $0,1$  o  $0,2\%$ .

Una misura precisa è stata fatta ancora più tardi da Barnes (1909), che ha dato  $e = 4,1842\text{ joule}$ .

Favre e Silbermann hanno trovato  $E = 444,2$ , confrontando il lavoro  $r$ , ottenuto dalla (15), con il calore corrispondente alle reazioni chimiche in un elemento della pila. Non è possibile ottenere risultati certi con questo metodo.

IX. METODO DELL'ESTENSIONE DEI FILI. - Quando si sottopone un filo metallico a una brusca estensione, la sua temperatura diminuisce. Vedremo in seguito qual è la teoria di questo fenomeno e stabiliremo una formula, che determina l'abbassamento della temperatura. Eblund fece una serie di esperimenti basati su questo fenomeno, che confermarono in modo notevole la legge dell'equivalenza tra calore e lavoro; esse convincono meno per la determinazione di  $E$ , benché Edlund abbia pure calcolato il valore di questa grandezza.



Lo strumento di Edlund è rappresentato nella figura 136. Il filo destinato all'esperienza è teso verticalmente in un armadietto, la cui porta è rappresentata aperta. L'estremità inferiore  $f$  del filo è attaccata ad una leva  $pgh$ ; l'estremità  $p$  della leva si trova poco al di sotto di una sporgenza fissa che blocca la sua caduta. Lungo la leva si sposta la ruota  $e$ , che supporta il peso  $d$ ; due corde permettono di spostare a distanza il peso  $d$ , dalla sua posizione iniziale (in  $a''$ ) verso l'estremità  $p$  della leva e inversamente. L'asse di rotazione della leva si trova in  $g$ ; quando il peso  $d$  occupa la sua posizione iniziale, la leva è equilibrata dal contrappeso  $O$ , di modo che la tensione nel filo è nulla. Il filo è attaccato alla leva in  $f$ , mediante una coppiglia; quando si toglie questa coppiglia, il filo diviene libero. Le variazioni di temperatura del filo sono misurate con una coppia termoelettrica rappresentata in figura, che non descriveremo. Da quest'ultima partono due fili che vanno al galvanometro, le cui deviazioni sono lette con il metodo speculare. Si possono prendere le deviazioni come misura della quantità di calore liberato o scomparso nel filo.

L'equivalenza del calore e del lavoro è dimostrata dalle seguenti esperienze: 1. Il peso  $d$  è spostato rapidamente da  $a''$  in  $p$ ; alla diminuzione di temperatura del filo, corrisponde la deviazione  $u$  (in divisioni della scala del galvanometro). 2. Il peso  $d$  è spostato da  $p$  in  $a''$ : all'aumento di temperatura così prodotto nel filo, corrisponde la deviazioni  $u'$ . Teoricamente, si dovrebbe avere  $u' = u$ ; a causa di errore di osservazione inevitabili, si ottengono valori che non sono del tutto concordanti e si prende  $\frac{u+u'}{2}$  come misura del riscaldamento del filo dovuto alla sua contrazione, quando si sposta il peso  $d$  da  $p$  in  $a''$ . Il filo compie allora un lavoro  $r$ , uguale al prodotto del peso  $p$  per l'allungamento  $\lambda$  del filo: si ha quindi  $r = p\lambda$ . Ma l'allungamento  $\lambda$  è proporzionale al peso  $p$  e, di conseguenza,  $r = cp^2$ , dove  $c$  è un fattore di proporzionalità. 3. Il peso  $d$  è spostato verso l'estremità  $p$  della leva: non appena il filo ha assunto la temperatura dell'ambiente, si ritira la coppiglia in  $f$ , in modo che il filo si accorci bruscamente, senza compiere alcun lavoro. Si scalda così maggiormente che nella seconda esperienza e si osserva una deviazione più grande  $U$ . La differenza  $U - \frac{u+u'}{2}$  è evidentemente una misura del calore impiegato per effettuare il lavoro  $r = cp^2$ . Ne segue che, per valori di  $p$  diversi, il rapporto tra le grandezze  $U - \frac{u+u'}{2}$  e  $p^2$  deve essere costante, ciò che è confermato sperimentalmente, come mostra la tabella seguente:

| $\rho$ | $u$  | $u'$ | $U$   | $\frac{U-u+u'/2}{p^2}$ |
|--------|------|------|-------|------------------------|
| 11,848 | 46,5 | 46,5 | 96,5  | 0,66                   |
| 6,663  | 29,3 | 27,1 | 41,6  | 0,67                   |
| 8,393  | 33,9 | 33,2 | 54,5  | 0,61                   |
| 10,242 | 42,2 | 42,2 | 74,0  | 0,68                   |
| 10,758 | 56,0 | 54,7 | 116,0 | 0,70                   |

L'equivalenza tra calore e lavoro viene così confermata in questo fenomeno molto complesso.

In un lavoro più recente, Edlund è riuscito a determinare la variazione vera per la temperatura del filo e di conseguenza anche per la quantità di calore emessa o scomparsa nel filo. Conoscendo l'allungamento  $\lambda$  del filo, ha determinato il lavoro  $r$  e calcolato  $E$ . Fili di diverse sostanze hanno dato

$$Ag : E = 444 \quad Cu : E = 430 \quad Ottone : E = 428 \frac{kgm}{gr.cal}$$

Questi risultati possono essere considerati come eccellenti, se si tiene conto della difficoltà di misurare le piccolissime variazioni di temperatura del filo.

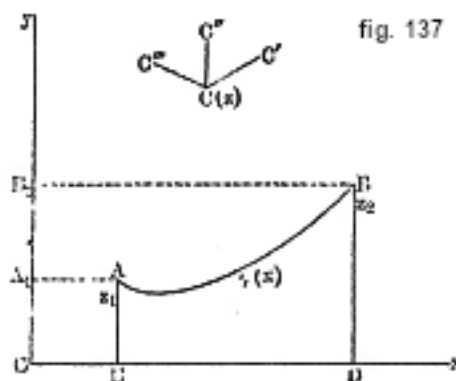
X. METODO DOVE IL CALORE È SPESO PER PRODURRE LAVORO. - Hirn ha fatto una misura significativa della perdita di calore che accompagna la produzione di lavoro nel cilindro di una macchina a vapore. Studiando macchine da 10 cavalli e oltre, Hirn ha valutato il lavoro  $r$  che svolgono con un dispositivo noto come indicatore di Watt. Per trovare la quantità di calore  $q$  spesa per questo lavoro, ha determinato la quantità di calore  $Q$  ricevuta dal vapore nella caldaia, la quantità  $q_1$  persa per irraggiamento e conduzione e la quantità  $q_2$  ceduta al condensatore. In queste circostanze, si ha  $q = Q - q_1 - q_2$ . Un metodo così complicato non può dare risultati esatti. Hirn ha ottenuto, come media di tutte le sue misure,  $E = 398$ ; Clausius ha trovato il numero  $E = 413$ , come media di una parte dei risultati delle osservazioni che Hirn ha pubblicato. Gli esperimenti di Schröter hanno mostrato che con i mezzi attuali, è possibile ottenere valori più esatti di  $E$ , utilizzando *macchine frigorifere*, in cui la differenza tra il calore  $Q$  ceduto al condensatore e il calore  $Q'$  sottratto al corpo da raffreddare (refrigerante) deve essere equivalente al lavoro svolto.

#### 4. Espressione della forma $Xdx + Ydy$ , dove $X$ e $Y$ sono funzioni variabili indipendenti di $x$ e $y$

In Termodinamica, si incontrano costantemente espressioni della forma  $Xdx + Ydy$  e più in generale  $\sum_i X_i dx_i$  in cui  $X$  e  $Y$  o le  $X_i$  sono funzioni delle variabili indipendenti  $x$  e  $y$  o  $x_i$ . I malintesi che possono essere commessi e che si sono effettivamente verificati, riguardo al significato chiave delle proprietà possedute da queste espressioni, hanno portato Clausius a far precedere l'edizione completa del suo lavoro da un capitolo particolare su queste forme differenziali. Seguiremo questo esempio limitandoci, per semplicità, al caso di due variabili indipendenti.

Siano  $x$  e  $y$  due variabili indipendenti,  $dx$  e  $dy$  i loro incrementi infinitamente piccoli,  $X$  e  $Y$  due funzioni di  $x$  e  $y$ . Si devono distinguere due tipi di espressioni differenziali della forma  $Xdx + Ydy$ .

A. DIFFERENZIALE TOTALE O ESATTO DI UNA FUNZIONE DI DUE VARIABILI INDIPENDENTI. - Supponiamo che una certa grandezza  $z$  sia una funzione uniforme di due variabili indipendenti  $x$  e  $y$ , che scriveremo  $z = f(x, y)$ . Prendiamo in un piano due assi di coordinate e le grandezze  $x, y$  come valori numerici delle coordinate dei punti di questo piano.



A ogni punto  $C$  (fig. 137) del piano corrispondono valori determinati per  $x, y$ , e di conseguenza anche un valore determinato per  $z$ ; di modo che si può parlare di valori della grandezza  $z$  nei differenti punti del piano. Scriviamo il differenziale totale o esatto  $dz$  nella forma seguente:

$$dz = Xdx + Ydy \quad (8.16)$$

poiché  $X = \frac{\partial z}{\partial x}$ ,  $Y = \frac{\partial z}{\partial y}$ ,  $Z = \frac{\partial z}{\partial z}$ , si vede che  $X$  e  $Y$  sono due funzioni di  $x, y$ , che devono soddisfare la condizione

$$\frac{\partial X}{\partial y} = \frac{\partial Y}{\partial x} \quad (8.17)$$

A ogni spostamento infinitamente piccolo  $CC'$  nel piano, corrisponde un valore determinato  $dz$ , uguale alla differenza dei valori della grandezza  $z$  per i punti  $C$  e  $C'$ . La grandezza  $dz$  dipende da quattro grandezze  $x, y, dx, dy$ , dove le prime due sono le coordinate dell'origine della linea  $CC'$  e le altre due le proiezioni di questa linea sugli assi. Alle linee  $CC', CC'', CC'''$ , ecc., corrispondono le stesse  $x, y$ , ma  $dx, dy$  differenti e quindi anche  $dz$  diversi. Supponiamo che la grandezza  $z$  abbia nei punti  $A$  e  $B$  i valori rispettivi  $z_1$  e  $z_2$ : uniamo questi punti con una curva qualsiasi e immaginiamo questa curva scomposta in elementi lineari infinitamente piccoli. A ogni elemento corrisponde un valore determinato della grandezza  $dz$ . Sommiamo queste  $dz$ , per tutti gli elementi della curva  $AB$  e indichiamo la somma simbolicamente con

$$\Omega = \int_A^B dz = \int_A^B (Xdx + Ydy)$$

Qualunque sia la curva  $AB$ , il valore di questo integrale curvilineo è sempre uguale a

$$\Omega = \int_A^B dz = \int_A^B (Xdx + Ydy) = z_2 - z_1 = f(x_2, y_2) - f(x_1, y_1) \quad (8.18)$$

cioè è uguale alla differenza dei valori della grandezza  $z$  nei punti estremi  $B$  e  $A$ .

*Il valore dell'integrale  $\int_A^B dz$  è indipendente dal cammino lungo il quale si passa dal punto  $A$  al punto  $B$ .*

Per calcolare effettivamente l'integrale curvilineo  $\Omega$ , dobbiamo prendere l'equazione  $y = \varphi(x)$  della curva  $AB$ , sostituire  $y$  con  $\varphi(x)$  in  $X$  e  $Y$  e porre inoltre  $dy = \varphi'(x)dx$ :  $\Omega$  assume allora la forma

$$\Omega = \int_{x_1}^{x_2} F(x) dx = f(x_2, y_2) - f(x_1, y_1) = f[x_2, \varphi(x_2) - x_1, \varphi(x_1)] \quad (8.19)$$

dove  $x_1, x_2$  sono le ascisse dei punti  $A$  e  $B$ . L'integrale  $\Omega$  è indipendente, come si vede, dalla forma della funzione  $\varphi(x)$ ; quest'ultima non è d'altronde del tutto arbitraria, poiché la curva



$y = \varphi(x)$  deve passare per i punti A e B, di modo che  $\varphi(x_1)$  e  $\varphi(x_2)$  hanno sempre gli stessi valori, uguali rispettivamente alle ordinate dei punti A e B.

Da quanto detto, è evidente che si ha lungo un contorno chiuso

$$\int dz = \int (Xdx + Ydy) = 0 \quad (8.20)$$

B. ESPRESSIONE DIFFERENZIALE QUALUNQUE E DELLA FORMA  $Xdx + Ydy$ . - Prendiamo ora due funzioni uniformi  $X, Y$  del tutto arbitrarie di due variabili indipendenti  $x, y$ , e formiamo l'espressione  $Xdx + Ydy$ ; essa rappresenta una grandezza infinitamente piccola che possiamo indicare simbolicamente con  $dz$ , di modo che scriviamo l'uguaglianza

$$dz = Xdx + Ydy \quad (8.21)$$

analoga alla (16).

Siccome le funzioni  $X, Y$  sono scelte in un modo qualunque, si ha in generale

$$\partial X > \partial Y \quad \partial y < \partial x \quad (8.22)$$

La differenza tra la (16) e la (20) sta, nel caso attuale, nel fatto che *non esistono funzioni  $z$  delle variabili indipendenti  $x, y$* , poiché se  $z$  fosse una tale funzione e l'espressione (20) il suo differenziale, invece della (21) avremmo forzatamente l'uguaglianza (16,a). Se non esiste una funzione  $z$  delle variabili indipendenti  $x, y$ , *non si può parlare di valore  $z$  in un punto del piano le cui coordinate sono  $x, y$* . Al contrario, *a ogni linea infinitamente breve  $CC'$  tracciata nel piano, corrisponde un valore determinato della grandezza infinitamente piccola  $dz$* ; infatti, le coordinate  $x, y$  dell'origine della linea  $CC'$  determinano, come in precedenza, le grandezze  $X, Y$ , e le proiezioni sugli assi del segmento infinitamente piccolo  $CC'$  sono uguali a  $dx, dy$ , di modo che  $dz$  è determinato, quando la posizione nel piano, la direzione e la lunghezza della linea  $CC'$  sono date.

Dividiamo ancora in elementi lineari, una curva qualsiasi AB che unisce i due punti A e B; a ogni elemento corrisponde un valore determinato della grandezza  $dz$ . La somma  $\Omega$  di questi valori è una certa grandezza che possiamo indicare con  $z$ :

$$\Omega = \int_A^B dz = \int_A^B (Xdx + Ydy) = z \quad (8.23)$$

Per calcolare il valore  $z$  di questo integrale curvilineo, dobbiamo come in precedenza, introdurre  $y = \varphi(x)$  in  $X$  e  $Y$ , e  $\varphi'(x)dx$  invece di  $dy$ , essendo  $y = \varphi(x)$  l'equazione della curva AB. L'integrale  $\Omega$  assume allora la forma

$$\Omega = \int_{x_1}^{x_2} F(x) dx = z \quad (8.24)$$

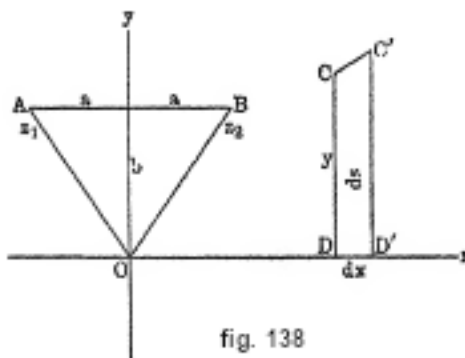
analoga alla (18).

Ma vi è qui una differenza essenziale: *il valore di questo integrale curvilineo dipende ora dalla forma della curva che unisce i punti A e B*, cioè della funzione  $y = \varphi(x)$ . Ne segue che l'integrale  $\Omega$ , preso lungo la linea chiusa, ha in generale un valore  $z_0$  che non è nullo

$$\int dz = \int (Xdx + Ydy) = z_0 \gtrless 0 \quad (8.25)$$

Non è inutile spiegare quanto presentato in un caso particolare, prendendo per esempio dapprima  $z = xy^2$ ,  $dz = y^2dx + 2xydy$ . Consideriamo i punti A e B (fig. 138) di coordinate

$(-a, b)$  e  $(+a, b)$ ; si ha in questi punti  $z_1 = -ab^2$ ,  $z_2 = ab^2$  e di conseguenza per ogni curva che unisce A e B, si deve avere  $\Omega = 2ab^2$ . Consigliamo di verificare questo per la retta AB ( $y = b$ ,  $dy = 0$ ) e per la linea spezzata AOB; quest'ultima è composta da due linee AO e OB, le cui equazioni soni  $y = \pm \frac{b}{a}x$ .



Per ogni curva  $y = \varphi(x)$  passante per A e B, si ha  $dz = d\{x[\varphi(x)]^2\}$ , di modo che

$$\Omega = x_2 [\varphi(x_2)]^2 - x_1 [\varphi(x_1)]^2 = x_2 y_2^2 - x_1 y_1^2 = 2ab^2$$

Eliminiamo ora il fattore 2 nel secondo membro dell'espressione  $dz$ ; otteniamo la forma differenziale  $dz = y^2 dx + x dy$ , che non rappresenta più il differenziale totale di una funzione delle grandezze  $x, y$ . Si può facilmente vedere che l'integrale  $\Omega$ , preso lungo la retta AB, è uguale a  $2ab^2$ , mentre preso lungo la linea spezzata AOB è uguale a  $\frac{4ab^2}{3}$ ; l'integrale calcolato lungo il contorno chiuso è allora uguale a  $\frac{2ab^2}{3}$ .

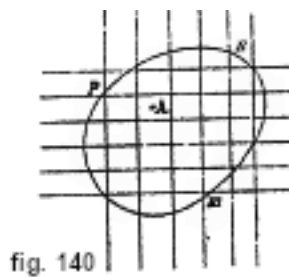
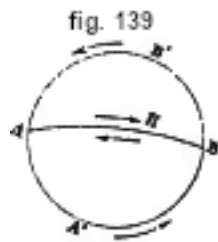
Si incontrano costantemente in matematica espressioni della forma (20) e abbiamo generalizzato solo esempi ben conosciuti da tutti. Non esiste qui alcuna grandezza  $s$  funzione di  $x, y$ , e parlare del valore di  $s$  in un punto dato non avrebbe assolutamente senso. Al contrario, a ogni elemento lineare  $CC'$  (fig. 138) corrisponde un  $ds$  determinato, che ha un significato geometrico semplice; è uguale alla superficie  $CC'D'D$ . L'integrale  $\Omega = \int_A^B y dx = s$  è uguale all'area ABDE (fig. 137); la sua grandezza dipende dalla forma della curva che unisce i punti A e B. L'integrale lungo un contorno chiuso non è nullo; esso è uguale all'area delimitata da tale contorno.

L'espressione  $dz = y dx + x dy = d(xy)$ , che è il differenziale della funzione  $z = xy$ , ha un altro carattere. A ogni punto corrisponde uno  $z$  determinato, che ha un significato geometrico semplice. In A (fig. 137),  $z_1 = x_1 y_1 = \text{area} A_1 A E O A$ ; in B,  $z_2 = x_2 y_2 = \text{area} B_1 B D O B_1$ . L'integrale

$$\Omega = \int_A^B dz = \int_A^B (y dx + x dy) = \text{area} B_1 B D E A A_1 B_1$$

è indipendente dalla forma della curva lungo la quale si va da A a B; l'integrale lungo una curva chiusa è nullo.

Le considerazioni precedenti si ricollegano a un teorema di Green che dà la trasformazione di un integrale curvilineo in un integrale doppio. Presentiamo su questa teorema alcune osservazioni dovute a G. Darroux, che ci fanno capire bene il motivo di questa trasformazione così curiosa e così importante per la Fisica. Consideriamo una porzione di area a connessione semplice, limitata da un contorno  $AA'BB'$  (fig. 139), e sia  $\int (X dx + Y dy)$  un integrale relativo a questo contorno, che si supporrà percorso nel verso della freccia; supponiamo che le funzioni  $X, Y$  di  $x, y$  rimangano finite, uniformi e continue e che ammettano derivate per tutti i punti all'interno del contorno. Il teorema di Green ci insegna che l'integrale semplice precedente può essere sostituito da un integrale doppio relativo a tutta l'area limitata da questo contorno. Si arriva a questo risultato nel modo naturale seguente.



La caratteristica essenziale di un integrale doppio, di una funzione di superficie, è evidentemente la seguente: Se si scompone l'area considerata in due o più parti, l'integrale totale è la somma di quelli che sono relativi a tali parti. Ora è facile vedere che questa proprietà appartiene al nostro integrale curvilineo; poiché se si divide l'area in due parti con la linea AHB, l'integrale relativo al contorno iniziale AA'BB', AHBB'A che si può formare con AB. Continuando così ad effettuare divisioni e a scomporre i contorni, si vedrà che l'integrale primitivo può essere sostituito dalla somma degli integrali relativi a contorni infinitamente piccoli, percorsi nello stesso verso di quello primitivo. Ora è molto facile mostrare che tali integrali curvilinei sono proporzionali all'area del contorno al quale si riferiscono.

Consideriamo, infatti, un contorno infinitamente piccolo  $mnp$  (fig. 140), e il sistema di maglie che formano incrociandosi al suo interno le linee coordinate di Descartes. Allora le coordinate  $x, y$  varieranno infinitamente poco all'interno del contorno, e, se  $x_0, y_0$  indicano i valori di queste coordinate per un punto A dell'interno, le differenze  $x - x_0, y - y_0$  saranno infinitamente piccole per tutti i punti all'interno del contorno. Ciò non avverrebbe se si impiegassero, per esempio, coordinate polari aventi il loro polo in A; indicando con  $\omega$  l'angolo polare, questa coordinata assumerebbe tutti i valori possibili all'interno del contorno.

Poiché le differenze  $x - x_0, y - y_0$  sono infinitamente piccole, si potrà sviluppare  $X, Y$  con la serie di Taylor. Si avrà

$$X = X_0 + \left( \frac{\partial X}{\partial x} \right)_0 (x - x_0) + \left( \frac{\partial X}{\partial y} \right)_0 (y - y_0) + \dots$$

$$Y = Y_0 + \left( \frac{\partial Y}{\partial x} \right)_0 (x - x_0) + \left( \frac{\partial Y}{\partial y} \right)_0 (y - y_0) + \dots$$

dove l'indice 0 rappresenta i valori delle funzioni nel punto A. Di conseguenza si avrà

$$\int (Xdx + Ydy) = X_0 \int dx + \left( \frac{\partial X}{\partial x} \right)_0 \int (x - x_0) dx + \left( \frac{\partial X}{\partial y} \right)_0 \int (y - y_0) dx +$$

$$Y_0 \int dy + \left( \frac{\partial Y}{\partial x} \right)_0 \int (x - x_0) dy + \left( \frac{\partial Y}{\partial y} \right)_0 \int (y - y_0) dy + \dots$$

dove i termini non scritti, lo si riconoscerà facilmente, non influiscono sul risultato finale, poiché sono infinitamente piccoli rispetto all'area compresa all'interno del contorno.

Il primo, il secondo, il quarto ed il sesto integrale della formula precedente sono evidentemente nulli quando sono estesi a tutto il contorno. Ci resta quindi da esaminare solo i due termini

$$\left( \frac{\partial X}{\partial y} \right)_0 \int (y - y_0) dx, \quad \left( \frac{\partial Y}{\partial x} \right)_0 \int (x - x_0) dy$$

Ora, si ha

$$\int (x - x_0) dy = - \int (y - y_0) dx = \iint dx dy$$

essendo l'integrale doppio esteso a tutta l'area delimitata dal contorno. Si può quindi scrivere

$$\int (Xdx + Ydy) = \left( \frac{\partial Y}{\partial x} - \frac{\partial X}{\partial y} \right)_0 \iint dx dy$$

Da ciò segue che l'integrale curvilineo primitivo può essere sostituito dall'integrale doppio il cui elemento è il secondo termine della formule precedente, e si ha

$$\int (Xdx + Ydy) = \iint \left( \frac{\partial Y}{\partial x} - \frac{\partial X}{\partial y} \right) dxdy$$

Questa è la formula di Green.

Abbiamo in precedenza mostrato che la relazione (16,a)

$$\frac{\partial Y}{\partial x} = \frac{\partial X}{\partial y}$$

è una condizione sufficiente perché l'integrale curvilineo

$$\int (Xdx + Ydy)$$

preso lungo un contorno chiuso qualunque posto in una regione S, sia nullo. Segue immediatamente dalla formula di Green che la stessa relazione è una condizione necessaria. Infatti, se  $\frac{\partial Y}{\partial x} - \frac{\partial X}{\partial y}$  non è identicamente nullo nella regione S, in quanto funzione continua, si potrà sempre trovare una regione  $s$  sufficientemente piccola perché il segno sia costante in  $s$ ; è chiaro che l'integrale curvilineo preso lungo il contorno di  $s$  non potrà essere nullo, dalla formula di Green. Se la condizione (16,a) è verificata identicamente, due cammini L, L' aventi le stesse estremità A, B e non intersecanti tra queste estremità, danno lo stesso valore per l'integrale nel caso in cui  $p = \text{cost.}$  cioè nel caso in cui  $v$  e  $t$  variano, rimanendo la pressione esterna costante. Sostituiamo  $dv$  con il suo valore nella seconda uguaglianza e dividiamo per  $dt$ , viene

$$\left( \frac{\partial p}{\partial v} \right)_t \left( \frac{\partial v}{\partial t} \right)_p = - \left( \frac{\partial p}{\partial t} \right)_v$$

o

$$\left( \frac{\partial p}{\partial v} \right)_t \left( \frac{\partial v}{\partial t} \right)_p \left( \frac{\partial t}{\partial p} \right)_v = -1 \quad (8.26)$$

formula facile da ricordare e che non avrebbe senso, se si eliminassero le parentesi e gli indici. Introducendo le derivate (26), otterremo

$$\frac{\left( \frac{\partial v}{\partial t} \right)_p}{\left( \frac{\partial v}{\partial p} \right)_t \left( \frac{\partial p}{\partial t} \right)_v} = -1 \quad (8.27)$$

Le derivate (26), che sono legate dalla relazione (28), hanno un significato fisico determinato; si ha

$$\left( \frac{\partial v}{\partial t} \right)_p = \alpha v_0 \quad \left( \frac{\partial v}{\partial p} \right)_t = -\beta v \quad \left( \frac{\partial p}{\partial t} \right)_v = \gamma p_0 \quad (8.28)$$

indicando  $\alpha$  il coefficiente di dilatazione termica, (cfr. 18),  $\beta$  il coefficiente di comprimibilità e  $\gamma$  il coefficiente termico di pressione. Portando i valori (29) nella (28), viene

$$\alpha v_0 = \beta \gamma v p_v \quad (8.29)$$

relazione che collega, per tutti i corpi, i tre coefficienti  $\alpha, \beta, \gamma$ . Così, per il mercurio a  $0^\circ$  ( $v = v_0$ ) e alla pressione di  $760 \text{ mm}$ , si ha  $\alpha = 0,00018$ ,  $\beta = 0,00003$ , prendendo per unità di pressione quella di un'atmosfera. La formula (30) dà  $\gamma = \alpha : \beta = 60$ ; questo vuol dire che se si scalda del mercurio da  $0^\circ$  a  $1^\circ$  a volume costante, la pressione esterna deve raggiungere circa  $60 \text{ atm}$ .



Impiegando la notazione dei determinanti funzionali, otteniamo per eliminazione

$$dy_1 \frac{\partial(y_2, y_3, \dots, y_r)}{\partial(x_2, x_3, \dots, x_r)} = dx_1 \frac{\partial(y_1, y_2, y_3, \dots, y_r)}{\partial(x_1, x_2, x_3, \dots, x_r)}$$

da cui

$$\left(\frac{\partial y_1}{\partial x_1}\right)_{y_2, y_3, \dots, y_r, x_{r+1}, \dots, x_n} = \frac{\frac{\partial(y_1, y_2, y_3, \dots, y_r)}{\partial(x_1, x_2, x_3, \dots, x_r)}}{\frac{\partial(y_2, y_3, \dots, y_r)}{\partial(x_2, x_3, \dots, x_r)}}$$

il valore di  $dx_1/dy_1$  sottoposto alle stesse equazioni di condizione è evidentemente l'inverso di quello che dobbiamo ottenere.

È facile vedere quale modifica di forma deve essere introdotta in questo risultato, quando le grandezze  $dy_1, dy_2, \dots, dy_m$  non sono differenziali totali.

Si può così cercare l'espressione di coefficienti differenziali come  $dx_1/dx_2$  o  $dy_1/dy_2$ , sottoposti a  $n - 1$  equazioni di condizione. Si debba trovare  $dx_1/dx_2$  nell'ipotesi in cui  $y_1, y_2, \dots, y_r$  sono costanti così come  $x_{r+1}, \dots, x_n$ ; si ottiene

$$\left(\frac{\partial x_1}{\partial x_2}\right)_{y_2, y_3, \dots, y_r, x_{r+1}, \dots, x_n} = - \frac{\frac{\partial(y_2, y_3, \dots, y_r)}{\partial(x_2, x_3, \dots, x_r)}}{\frac{\partial(y_2, y_3, \dots, y_r)}{\partial(x_1, x_2, \dots, x_r)}}$$

Analogamente se si cerca  $dy_1/dy_2$  nell'ipotesi in cui  $y_3, y_4, \dots, y_r$  così come  $x_{r+1}, \dots, x_n$  sono costanti, si trova

$$\left(\frac{\partial y_1}{\partial y_2}\right)_{x_1, y_3, y_4, \dots, y_r, x_{r+1}, \dots, x_n} = \frac{\frac{\partial(y_2, y_3, \dots, y_r)}{\partial(x_2, x_3, \dots, x_r)}}{\frac{\partial(y_2, y_3, \dots, y_r)}{\partial(x_1, x_2, \dots, x_r)}}$$

Consideriamo il caso, che si presenta molto spesso in Termodinamica, dove vi sono soltanto due variabili indipendenti che indicheremo con le nostre precedenti notazioni con  $x, y$  e dove esiste un numero qualunque di variabili dipendenti  $\xi, \eta, \zeta, \dots$ . Le formule di trasformazione sono le seguenti:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \xi}{\partial x}\right)_y &= \frac{1}{\left(\frac{\partial x}{\partial \xi}\right)_y} = \frac{\partial \xi}{\partial x} \\ \left(\frac{\partial \xi}{\partial \eta}\right)_r &= \frac{1}{\left(\frac{\partial \eta}{\partial \xi}\right)_r} = \frac{\partial \xi}{\partial \eta} \\ \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_\xi &= \frac{1}{\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_\xi} = - \frac{\frac{\partial \xi}{\partial y}}{\frac{\partial \xi}{\partial x}} \\ \left(\frac{\partial \xi}{\partial x}\right)_\eta &= \frac{1}{\left(\frac{\partial x}{\partial \xi}\right)_\eta} = \frac{\frac{\partial(\xi, \eta)}{\partial(x, y)}}{\frac{\partial \eta}{\partial y}} = \frac{\frac{\partial \xi}{\partial x} \frac{\partial \eta}{\partial y} - \frac{\partial \xi}{\partial y} \frac{\partial \eta}{\partial x}}{\frac{\partial \eta}{\partial y}} \\ \left(\frac{\partial \xi}{\partial \eta}\right)_\zeta &= \frac{1}{\left(\frac{\partial \eta}{\partial \xi}\right)_\zeta} = \frac{\frac{\partial(\xi, \zeta)}{\partial(x, y)}}{\frac{\partial(\eta, \zeta)}{\partial(x, y)}} = \frac{\frac{\partial \xi}{\partial x} \frac{\partial \zeta}{\partial y} - \frac{\partial \xi}{\partial y} \frac{\partial \zeta}{\partial x}}{\frac{\partial \eta}{\partial x} \frac{\partial \zeta}{\partial y} - \frac{\partial \eta}{\partial y} \frac{\partial \zeta}{\partial x}} \end{aligned}$$

Le prime tre formule sono quelle ordinarie del calcolo differenziale, e la quinta può essere dedotta dalla quarta dividendo  $\left(\frac{\partial \xi}{\partial \eta}\right)_\zeta$  per  $\left(\frac{\partial \eta}{\partial x}\right)_\zeta$ . La quarta è in generale dimostrata nel modo seguente. Sia  $x = f(\xi, \eta)$ ,  $y = \varphi(\xi, \eta)$  e consideriamo il parallelogramma curvilineo limitato dalle curve

$$f(\xi, \eta) = x \quad f(\xi, \eta) = x + dx \quad \varphi(\xi, \eta) = y \quad \varphi(\xi, \eta) = y + dy$$

Se le coordinate dei vertici di questo parallelogramma sono rispettivamente  $(\xi_1, \eta_1), (\xi_2, \eta_2), (\xi_3, \eta_3), (\xi_4, \eta_4)$ , abbiamo

$$\xi_2 = \xi_1 + \frac{\partial \xi}{\partial y} dy \quad \xi_3 = \xi_1 + \frac{\partial \xi}{\partial x} dx + \frac{\partial \xi}{\partial y} dy \quad \xi_4 = \xi_1 + \frac{\partial \xi}{\partial x} dx$$

con formule analoghe per  $\eta_2, \eta_3, \eta_4$ . L'area del parallelogramma è

$$(\xi_4 - \xi_1)(\eta_2 - \eta_1) - (\xi_2 - \xi_1)(\eta_4 - \eta_1) = \left( \frac{\partial \xi}{\partial x} \frac{\partial \eta}{\partial y} - \frac{\partial \xi}{\partial y} \frac{\partial \eta}{\partial x} \right) dx dy$$

Ciò posto, se vogliamo esprimere  $\left( \frac{\partial \xi}{\partial x} \right)_\eta$ , per esempio, osserviamo che  $\left( \frac{\partial \xi}{\partial x} \right)_\eta dx$  è la lunghezza del segmento parallelo all'asse delle  $\xi$ , passante per il punto  $(\xi_1, \eta_1)$  e compreso tra le curve  $f(\xi, \eta) = x$  e  $f(\xi, \eta) = x + dx$ .

D'altra parte, la distanza del punto  $(\xi_2, \eta_2)$  in questo segmento è  $\left( \frac{\partial \eta}{\partial y} \right)_x dy$ . L'area del parallelogramma considerato è quindi ancora espressa dal prodotto

$$\left( \frac{\partial \xi}{\partial x} \right)_\eta dx \left( \frac{\partial \eta}{\partial y} \right)_x dy$$

da cui risulta la formula che vogliamo stabilire. Applicando un metodo analogo a  $\left( \frac{\partial \xi}{\partial y} \right)_\eta, \left( \frac{\partial \eta}{\partial x} \right)_\xi, \left( \frac{\partial \eta}{\partial y} \right)_\xi$ , si ottiene

$$\left( \frac{\partial \xi}{\partial x} \right)_\eta \cdot \frac{\partial \eta}{\partial y} = - \left( \frac{\partial \xi}{\partial y} \right)_\eta \cdot \frac{\partial \eta}{\partial x} = - \left( \frac{\partial \eta}{\partial x} \right)_\eta \cdot \frac{\partial \xi}{\partial y} = \left( \frac{\partial \eta}{\partial y} \right)_\xi \cdot \frac{\partial \xi}{\partial x} = \frac{\partial \xi}{\partial x} \frac{\partial \eta}{\partial y} - \frac{\partial \xi}{\partial y} \frac{\partial \eta}{\partial x}$$

## 6. Le nozioni di reversibilità e irreversibilità

Il passaggio di un corpo o di un sistema da uno stato iniziale a un nuovo stato si chiama una modificazione o una *trasformazione*; si impiega pure l'espressione di *cambiamento di stato*. Quando i parametri, che definiscono lo stato del corpo o del sistema, variano di quantità infinitamente piccole, di  $dx$  e  $dy$ , per esempio, quando vi sono soltanto due variabili indipendenti  $x, y$ , si dice che è avvenuta una trasformazione infinitamente piccola. Ogni trasformazione finita può essere considerata come l'insieme di una infinità di modifiche successive infinitamente piccole; si possono ancora chiamare queste ultime modifiche o trasformazioni elementari.

La divisione delle trasformazioni in trasformazioni reversibili e in trasformazioni irreversibili svolge un ruolo estremamente importante in Termodinamica; ma è molto difficile caratterizzare, in modo semplice e nello stesso tempo sufficientemente generale, questi due tipi di trasformazione. Forse dopo uno sviluppo maggiore della scienza si arriverà a una formula definitiva per queste due nozioni. Da questo stato di cose possono risultare numerosi malintesi; così, moltiplicheremo gli esempi, per liberare i risultati generale e ben precisare il loro significato.

Chiamiamo trasformazione reversibile una modifica che può essere percorsa nei due versi, cioè da uno stato A a uno B, così come dallo stato B a quello A, dovendo gli stessi stati intermediari presentarsi in entrambi i casi, ma in ordine inverso. Il risultato finale delle due trasformazioni reversibili, con la seconda inversa della prima, è nullo; cioè, tutti i corpi, che svolgono un ruolo qualsiasi nelle due modificazioni e vi subiscono cambiamenti di stato, devono, dopo il percorso di queste due trasformazioni, ritornare esattamente agli stati iniziali, nei quali si trovavano all'inizio della prima trasformazione. *Due tali trasformazioni, rispettivamente di verso contrario, non producono alcun cambiamento nel mondo esterno.*

*Affinché una trasformazione sia reversibile, bisogna evidentemente che tutte le trasformazioni elementari, di cui è composta, siano reversibili.* Una modificazione finita è irreversibile, quando una sola delle parti, per quanto piccola, è irreversibile.

Il cambiamento adiabatico di stato di un gas perfetto, a cui si applica l'equazione di Poisson  $pv^k = \text{cost}$ , è una modificazione reversibile, in condizioni che specificheremo più avanti. Se il gas viene prima compresso secondo la legge espressa da questa equazione e poi si espande adiabaticamente, il gas ritorna al suo stato iniziale e il lavoro fornito dai corpi esterni è nullo. La trasformazione può essere percorsa in modo tale che tutto torni allo stato iniziale.

Un esempio particolarmente tipico di trasformazione irreversibile è la *brusca espansione di un gas in uno spazio vuoto*. Anche questo fenomeno è adiabatico, se l'espansione è sufficientemente rapida da impedire lo scambio termico tra il gas e l'ambiente; è allo stesso tempo isotermico, almeno per un gas ideale. La trasformazione è ovviamente irreversibile, perché non possiamo riportare il gas al suo stato iniziale, senza l'intervento di nuovi corpi, che da un lato comprimono il gas fino al suo volume iniziale, dall'altro gli sottraggono il calore rilasciato in questa compressione. Quando il gas è tornato al suo stato iniziale, rimangono quindi dei cambiamenti nei corpi esterni. A ciò si aggiunge un'altra importante circostanza: gli stati intermedi del gas, durante la compressione, non sono affatto identici ai suoi stadi successivi, quando si espande nel vuoto; in questa espansione, infatti, l'intero volume ampliato si riempie quasi istantaneamente e la pressione rimane per un certo tempo non uniforme nello spazio occupato dal gas, livellandosi solo gradualmente; questa uniformità di pressione può essere stabilita solo assai lentamente, se il flusso avviene attraverso un orifizio molto piccolo.

Passiamo ora ad un esame più approfondito delle condizioni che determinano la reversibilità o irreversibilità di una trasformazione. Introduciamo dapprima la nozione di *equilibrio fisico rispetto a qualsiasi modificazione*; l'equilibrio meccanico, rispetto alla trasformazione che costituisce il movimento, rappresenta un caso particolare di questa nozione. Consideriamo un qualsiasi fenomeno fisico, legato ad un cambiamento di stato di uno o più corpi (sistema). L'origine di questo fenomeno deve avere cause determinate, dipendenti dallo stato del corpo o del sistema in un istante dato e che questo stato generalmente permette di riconoscere. Supponiamo lo stato del corpo tale che queste cause manchino; allora, il fenomeno in questione non avrà luogo, e costituirà un'impossibilità, in virtù del principio di ragione sufficiente. Diremo, in questo caso, che il corpo o il sistema è in equilibrio fisico rispetto al fenomeno considerato. Lo stesso fenomeno fisico può essere considerato come una modificazione che tende progressivamente allo stato di equilibrio; quest'ultimo si raggiunge, quando il fenomeno si è così evoluto, per usare un termine figurato.

Una particolarità dell'equilibrio fisico è la seguente. Ogni equilibrio meccanico ci appare, per quanto possiamo penetrare effettivamente nell'intima natura dei fenomeni fisici propriamente detti, come un equilibrio puramente statico; un equilibrio fisico, al contrario, ha in molti casi carattere dinamico, e noi abbiamo già avuto occasione di parlare spesso di equilibri dinamici. Tale è la caratteristica dell'equilibrio, quando il fenomeno fisico osservato è il risultato di due fenomeni diretti in direzioni opposte e di diversa intensità. Se le intensità divengono uguali, il fenomeno risultante, vale a dire il fenomeno osservato, scompare e siamo in presenza di un equilibrio dinamico. Possiamo citare, come esempio, l'equilibrio termico o di temperatura tra corpi vicini, l'equilibrio tra un liquido e il suo vapore, ecc.

Considereremo dapprima un corpo isolato dal mondo esterno, per esempio 1 kg di una sostanza determinata; questa sarà, ad esempio, idrogeno, mercurio, rame o qualsiasi altro corpo chimicamente omogeneo. Le diverse parti di un tale corpo possono essere tuttavia in stati fisici differenti, acqua e ghiaccio, liquido e vapore, o in stati allotropici distinti, fosforo bianco e rosso. Una parte della sostanza può essere dissociata, come con il vapore di iodio. Il corpo considerato può anche essere una soluzione. Ciò che importa, è che il corpo sia isolato, cioè che la sua riserva di energia non possa subire alcun cambiamento. Numerose trasformazioni fisiche sono possibili in un tale corpo, per esempio un trasporto di calore da una regione a un'altra, la presenza di una pressione non uniforme, il passaggio da uno stato di aggregazione a un altro, trasformazioni allotropiche, una dissociazione, un fenomeno di diffusione, ecc. Ma, ognuna delle modificazioni



fisiche possibili non avverrà realmente se non il corpo non si trova in equilibrio rispetto ad essa, e il verso della trasformazione sarà sempre tale che vi sarà avvicinamento allo stato di equilibrio. In un corpo isolato, la trasformazione nel verso contrario non può mai avvenire, ed è necessario spiegare ciò con esempi ricavati dalle modificazioni precedenti. Queste semplici considerazioni ci portano al seguente risultato importante: *Tutte le trasformazioni fisiche, che avvengono in un corpo isolato, sono irreversibili*; in altri termini, esse non possono avvenire in due versi contrari, se la condizione di isolamento è soddisfatta. A dire il vero, bisogna qui escludere le trasformazioni nelle quali l'inerzia gioca un ruolo, cioè dove il corpo passa da uno stato di equilibrio e dove poi avviene una modificazione nel verso opposto. Tuttavia, la proposizione enunciata può essere estesa a tali trasformazioni, se esse si riducono poco alla volta, come si ha abitualmente, cioè se le ampiezze delle modificazioni successive di verso contrario diminuiscono sempre più. Quando si escludono le trasformazioni meccaniche senza attrito, che non si incontrano del tutto in natura, la proposizione precedente non risente della restrizione.

Tutte le trasformazioni irreversibili che avvengono in un corpo isolato, sembrano avere ancora la caratteristica seguente. Abbiamo definito lo stato di un corpo in base a determinati parametri; temperatura, pressione, concentrazione, ecc., possono svolgere il ruolo di questi parametri. Se scegliessimo, per definire lo stato di un corpo, ad esempio la sua temperatura  $t$ , supporremmo che questa temperatura abbia in ogni istante dato uno stesso valore ben determinato in tutti i punti del corpo. Ma bisogna osservare che, ogni volta che avviene in un corpo il fenomeno irreversibile di un trasporto di calore, la nozione di una temperatura per questo corpo non ha più senso, poiché i diversi elementi di volume possiedono ognuno una diversa temperatura. Analogamente, la pressione in un dato corpo, durante la variazione irreversibile di una equalizzazione di pressione (espansione di un gas in uno spazio vuoto), non è una grandezza a cui si può assegnare un solo valore; non è nemmeno la stessa in ogni punto, né per lo stesso punto in tutti i sensi. Non si può ovviamente parlare di una concentrazione uniforme determinata in una soluzione, mentre avviene la modificazione irreversibile della sostanza che si dissolve. *Sembra quindi che in generale, in ogni trasformazione irreversibile, almeno un parametro diventa indeterminato e non ha più senso come caratteristica dello stato del corpo.*

Consideriamo ora il caso generale di un sistema di corpo assolutamente arbitrario, in cui sono le più diverse trasformazioni fisiche sono possibili. A prima vista può sembrare necessario distinguere qui il caso di un sistema solitario da quello di un sistema non isolato. Ma, se ci si propone di ricercare le condizioni di reversibilità delle modificazioni fisiche, questa distinzione non va considerata. Come abbiamo detto, una trasformazione è reversibile solo quando, una volta percorsa, tutti i corpi che hanno preso su questa trasformazione una parte qualunque sono tornati al loro stato iniziale. Di conseguenza, quando un sistema dato prende o cede calore all'esterno, i corpi che forniscono o ricevono tale calore devono essere inclusi nel sistema. Il sistema va quindi sempre considerato come isolato, cioè che non deve avvenire alcuno scambio di energia, sia sotto forma di flusso di calore, di energia radiante o energia elettrica, tra questo sistema e il mondo esterno. Al contrario, non possono essere escluse azioni reciproche puramente meccaniche, ma di natura statica, tra il sistema e il mondo esterno. Se in particolare il sistema ha una tensione  $p$ , quest'ultima deve essere equilibrato da una uguale pressione esercitata da corpi esterni, ad esempio dalla parete di un recipiente, dove si possono immaginare parti mobili (pistoni). Si può quindi considerare  $p$  come una pressione esercitata sul sistema, da corpi esterni ad esso. *Questa pressione può avere una grandezza variabile.* È vero che una variazione di  $p$  è possibile solo se si verificano corrispondenti cambiamenti nei corpi esterni; ma non è necessario considerare questi corpi come parte del sistema, perché i cambiamenti considerati possono essere intesi come di natura cinematica (cambiamenti di posizione). Ora, fenomeni puramente meccanici, come quelli che producono il cambiamento degli sforzi esterni sul sistema, possono sempre realizzarsi in maniera reversibile (vedi sotto); è chiaro, quindi, che non c'è bisogno di introdurre nel sistema questi corpi esterni.

La nostra conclusione è quindi esattamente la stessa di prima. Nel sistema sono possibili le più diverse trasformazioni fisiche. Se il sistema è in equilibrio, rispetto ad una modificazione, essa non avviene in virtù del principio di ragione sufficiente. Ma se il sistema non è in equilibrio rispetto a questa modificazione, essa avviene nella direzione che avvicina il corpo ad uno stato di equilibrio, ed è irreversibile, cioè che non è possibile riportare il sistema allo stato iniziale, senza sottoporlo ad azioni esterne diverse dalle azioni puramente meccaniche, la cui natura sarà specificata in seguito. Bisogna notare che questi sono solo fenomeni fisici e non veri e propri fenomeni meccanici del sistema; come vedremo, ci sono fenomeni puramente meccanici che sono sempre reversibili.

*Ogni trasformazione fisica, rispetto alla quale un sistema non è in equilibrio, è irreversibile. Si può indicare, come caratteristica generale di una tale trasformazione, che esse si compie con una velocità finita.*

Una trasformazione, irreversibile per tutto un sistema, può essere in apparenza reversibile per una sua parte. Può avvenire, ad esempio, che una parte del sistema, dopo essere stato sottoposto, durante la trasformazione irreversibile considerata, a una serie di modificazioni, ritorni alla fine della trasformazione al suo stato iniziale, mentre si sono verificati nel resto del sistema cambiamenti finiti e durevoli. Si può mostrare che, in questa parte, è pure avvenuta una trasformazione irreversibile. Lo metteremo in luce con un esempio. Siano A,B,C, tre corpo componenti il sistema, che si trovano inizialmente alle temperature  $t_1 > t_2 > t_3$ , per esempio  $100^\circ, 50^\circ, 0^\circ$ . Supponiamo che, per contatto con il corpo A, il corpo B si sia dapprima scaldato fino a una certa temperatura  $t$  (ad esempio  $80^\circ$ ), e poi, per contatto con C, si sia di nuovo raffreddato fino alla temperatura  $t_2$  ( $50^\circ$ ). L'intera trasformazione è evidentemente irreversibile. Essa lo è pure per il corpo B benché sia ritornato alla fine al suo stato iniziale. Infatti, durante il suo riscaldamento, B aveva alla superficie di contatto con A la temperatura  $t_1(100^\circ)$ , e, durante il suo raffreddamento, alla superficie di contatto con C la temperatura  $t_3(0^\circ)$ ; ora ogni apporto di calore, così come ogni cessione di calore sono fenomeni irreversibili. Sarà facile trovare altri esempi.

*Dobbiamo considerare, in ogni trasformazione fisica, tutti i corpi che vi prendono parte. Ciò equivale a dire che ogni trasformazione fisica avviene in un sistema isolato. Si può sempre esaminare una trasformazione, che avviene in un sistema non isolato, come una parte di una trasformazione fisica completa, avente luogo in un sistema isolato di cui il sistema forma un elemento. Una trasformazione che si effettua in un sistema non isolato si chiama una trasformazione parziale. Il riscaldamento e il raffreddamento del corpo B costituiscono, nell'esempio precedente, una trasformazione parziale. Possiamo quindi enunciare la proposizione seguente:*

*Se una trasformazione fisica è irreversibile, tutte le trasformazioni parziali di cui è composta sono pure irreversibili.* Bisogna però non confondere le trasformazioni parziali nello spazio, che avvengono simultaneamente nelle diverse parti di un sistema isolato, con gli elementi di una stessa trasformazione, percorsa in successione nel tempo.

Abbiamo visto che tutte le trasformazioni fisiche, nel cui percorso il sistema si trova a distanza finita dallo stato di equilibrio, sono irreversibili. Ne consegue che *una trasformazione può essere reversibile solo se il sistema si trova in ogni momento, durante la trasformazione, in equilibrio rispetto a tale trasformazione, oppure, che al limite è la stessa cosa, se si differenzia poco dallo stato di equilibrio.* Ma, siccome lo stato di equilibrio è precisamente lo stato, nel quale la trasformazione non avviene, una modificazione reversibile non è, in generale, effettivamente realizzabile se le condizioni, che determinano lo stato del sistema, cambiano, senza che questo sistema si discosti in alcun momento di una quantità finita dallo stato di equilibrio. Riconosciamo così che la modificazione deve avvenire con una infinita lentezza.

*Una trasformazione fisica può essere reversibile solo se consiste in una serie di stati successivi, ognuno dei quali differisce infinitamente poco dallo stato di equilibrio rispetto alla trasformazione data; una trasformazione fisica reversibile deve procedere con una infinita lentezza. Quando una*

tale trasformazione si compie in senso inverso, gli stati successivi per il quali passa il sistema devono pure differire infinitamente poco dallo stato di equilibrio. Vediamo, da quanto detto, *che una trasformazione fisica reversibile rappresenta un caso limite ideale, che, praticamente, non può essere raggiunto.*

P. Duhem ha particolarmente ben precisato la nozione così delicata della reversibilità: ecco come l'ha definita.

Consideriamo una modificazione reale, che fa passare un sistema da uno stato iniziale A e uno stato finale Z, con una serie continua di stati intermedi B,C,...,X,Y; nel momento in cui il sistema si trova in uno di questi stati, non vi rimane, ma passa immediatamente allo stato successivo; nessuno di questi stato è quindi uno stato di equilibrio.

Prendiamo, per esempio, un peso  $\Pi$  (fig. 141) che, in una macchina di Atwood, passa da un livello A e un livello Z, sotto l'azione di un contrappeso  $\Pi'$ , inferiore a  $\Pi$ ; nel momento in cui il peso  $\Pi$  passa al livello N, la sua velocità di caduta non è nulla; non è quindi in equilibrio.

Dopo aver studiato la modificazione reale ABC ... XYZ del sistema, possiamo studiare altre modificazioni reali dello stesso sistema: siano A'B'C' ... X'Y'Z', poi A''B''C'' ... X''Y''Z'', ecc.

Possiamo ora sistemare in modo tale che ognuna delle fasi della prima trasformazione corrisponda a ognuna delle fasi della seconda; che in due fasi corrispondenti, C e C', ad esempio, le proprietà del sistema, le forze che la sollecitano, le velocità che animano i suoi diversi punti, differiscano tanto poco quanto vorremmo; avremo così un gruppo di modificazioni che si trasformano l'una nell'altra in un modo continuo.

Per esempio, il nostro peso  $\Pi$  può cadere da A a Z sotto l'azione di un contrappeso  $\Pi'$  variabile, e si può sempre modificare assai poco il peso  $\Pi'$  perché la velocità del peso  $\Pi$ , nel momento in cui passa in N, sia alterata di una quantità inferiore a un limite assegnato.

Prendiamo un gruppo di modificazioni variabili in modo continuo, e immaginiamo che gli stati A,A',A'',... che si corrispondono in queste diverse modificazioni abbiamo come limite uno stato di equilibrio *a* del sistema; che gli stati B,B',B'', ... abbiano per limite uno stato di equilibrio *b*; ... che gli stati Z,Z',Z'', ... abbiano per limite uno stato di equilibrio *z*; supponiamo, infine, che gli stati di equilibrio *a, b, ..., z*, si succedano in modo continuo. Avremo costituito un gruppo di modificazioni reali, che si trasformano l'una nell'altra in modo continuo e una successione continua di stati di equilibrio, *che, non è una modificazione.*

Supponiamo, per esempio, che nella nostra macchina di Atwood, facciamo tendere verso  $\Pi$  il contrappeso  $\Pi'$  sotto la cui azione il peso  $\Pi$  cade da A a Z; la velocità di questo peso  $\Pi$ , nel momento in cui passa al livello N, tenderà a 0; la forza che lo sollecita tende a 0: lo stato del peso  $\pi$  nel momento in cui passa in N tenderà verso uno stato limite dove sarà mantenuto in equilibrio al livello N, con un contrappeso uguale: le cadute effettive, ma sempre meno rapide, che noi studiamo, avranno come forma limite una successione di posizioni di equilibrio del peso  $\Pi$  sotto l'azione di un contrappeso uguale, posizioni che si succedono con continuità da A a Z; queste successione di posizioni di equilibrio non rappresenta più una caduta; il peso  $\Pi$  non può più passare realmente per queste serie di stati: solo, la mente lo può immaginare in successione questi diversi stati.

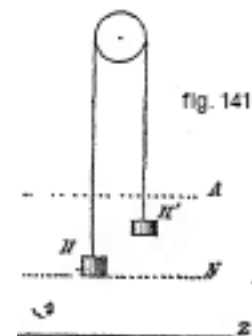
Immaginiamo ora che si possa costituire un secondo gruppo di modificazioni reali, trasformantesi le une nelle altre in modo continuo:

$$Z_1, Y_1, V_1, \dots C_1, B_1, A_1 \\ Z'_1, Y'_1, V'_1, \dots C'_1, B'_1, A'_1$$

cioè la successione

$$a, b, c, \dots, x, t, z$$

Figura 8.1: \*



percorsa in verso opposto.

Così, nella nostra macchina di Atwood, possiamo far risalire il peso  $\Pi$  da Z ad A sotto l'azione di un contrappeso  $\Pi'$ , maggiore di  $\Pi$ ; modificando in modo continuo la grandezza del contrappeso  $\Pi'$ , trasformeremo in modo continuo questa salita: se facciamo tendere verso  $\Pi$  il contrappeso  $\Pi'$ , la salita del peso  $\Pi$  avrà come forma limite una successione continua di posizioni di equilibrio del peso  $\Pi$  scaglionantesi dal livello Z a quello A.

Quando le condizioni analizzate sono soddisfatte, P. Duhem dà il nome di trasformazione reversibile alla successione di stati di equilibrio  $a, b, c, \dots, x, y, z$  che il pensiero può ugualmente percorrere nell'ordine  $z, y, x, \dots, c, b, a$ . *Una trasformazione reversibile non è pertanto una trasformazione; è una successione continua di stati di equilibrio, limite comune di due gruppi di modificazioni, di verso opposto.*

Mostreremo ora, su alcuni esempi, come ci si possa rappresentare praticamente i fenomeni fisici reversibili.

I. Come primo esempio, prendiamo la modificazione che consiste nel *riscaldamento e raffreddamento di un corpo A da  $t_1^0$  a  $t_2^0$  a causa di una fornitura o una cessione di calore verso l'esterno*. Se la modificazione è dovuta al contatto o all'irraggiamento di un corpo B, la cui temperatura differisce di una quantità finita di quella del corpo A, il sistema A+B non si trova in alcun momento in equilibrio termico, e la trasformazione è evidentemente irreversibile. Perché la temperatura A varia in modo reversibile da  $t_1^0$  a  $t_2^0$ , dobbiamo immaginare una infinità di corpi  $B_1, B_2, \dots, B_n, \dots$ , tali che le temperature dei due corpi  $B_n, B_{n+1}$  che si succedono diversamente infinitamente poco, in modo che il limite della sequenza dei corpi  $B_n$  abbia tutte le temperature comprese tra  $t_1$  e  $t_2$ . Se mettiamo in contatto il corpo A successivamente con tutti questi corpi  $B_n$ , la sua temperatura varierà da  $t_1^0$  a  $t_2^0$ . Lo stato del sistema differisce infinitamente poco dallo stato di equilibrio in ogni momento l'intera trasformazione è reversibile. Parimenti, se mettiamo in contatto inverso il corpo A con i corpi  $B_n$ , in senso opposto, la trasformazione è percorsa in verso contrario, e al limite il risultato totale delle due trasformazioni inverse è nullo.

II. Come secondo esempio, consideriamo la trasformazione che ha avviene in una variazione di pressione. Per maggiore chiarezza, assumeremo il sistema allo stato gassoso e trascureremo l'azione della gravità. Possiamo immaginare una serie di casi, in cui la pressione  $p_1$  diventa improvvisamente non uniforme. Possiamo, ad esempio, rimuovere (o distruggere) improvvisamente una partizione, che separa considerato da uno spazio contiguo, dove prevale una pressione diversa  $p_2$  ( $p_2 = 0$  per esempio, o ancora  $p_2 > p_1$ ); si può produrre all'interno del sistema stesso, una esplosione. Esiste in tutti i casi, durante la trasformazione, una pressione determinata in ogni punto, variabile nel tempo; ma non è possibile parlare della pressione, in quanto parametro definente lo stato del sistema; questa nozione non ha alcun senso. Il sistema si discosta in modo finito dallo stato di equilibrio e la trasformazione è *irreversibile*.

Si ottiene, in definitiva, lo stesso fenomeno, se la pressione esterna  $p_1$ , che si esercita sul sistema varia bruscamente di una quantità finita. Supponiamo, ad esempio, il sistema limitato in qualsiasi punto da un pistone morbido di massa trascurabile. Quando la pressione esterna si abbassa bruscamente da  $p_1$  a  $p_2$ , il gas si dilata; immediatamente sotto il pistone, la pressione cade subito a  $p_2$ . La pressione interna diviene non uniforme e la trasformazione è irreversibile. Il lavoro esterno  $r$  è

$$r = \int p_2 dv = p_2 (v_2 - v_1)$$

dove  $v_1$  è il volume iniziale del gas,  $v_2$  il suo volume alla fine della trasformazione. Solo nel caso in cui la pressione esterna varia in qualche modo continuo, cioè dove il sistema è in qualche modo sottoposto ad un'infinità di pressioni successive, che il fenomeno diventa *reversibile*. Poiché le pressioni si equalizzano molto rapidamente all'interno del sistema, incomparabilmente più veloci delle temperature, la trasformazione può effettivamente in realtà con una velocità piuttosto

elevata. Il lavoro esterno  $r$  è in questo caso

$$r = \int_{r_1}^{r_2} p dv$$

È solo in un'espansione o in una compressione reversibili infinitamente piccole che il lavoro elementare è dato dall'equazione  $dr = p dv$ . In un'espansione o in una compressione reversibili, lo stato del sistema differisce in ogni istante infinitamente poco dallo stato di equilibrio.

È facile intendere questo risultato nel caso più generale, sul sistema, agiscono forze esterne qualunque in equilibrio con se stessi o con le forze esterne applicate nella massa del sistema.

III. Passiamo ora alla vaporizzazione di un liquido. Il sistema, formato dal liquido e dal suo vapore, si trova in equilibrio rispetto a questa trasformazione, quando il vapore è saturo, cioè quando possiede una tensione ben determinata, che, per un liquido dato, è una funzione della temperatura. La vaporizzazione avviene se, per esempio, il volume  $v$  del sistema aumenta. La trasformazione è reversibile, quando questo aumento di volume avviene con infinita lentezza. Se si produce con una velocità finita, il sistema si allontana dallo stato di equilibrio, in particolare, quando un gas indifferente qualunque (dell'aria per esempio) è mescolato al vapore: la trasformazione diviene allora irreversibile.

IV. La soluzione di un corpo solido in un liquido, per esempio di un sale in acqua, è un fenomeno reversibile solo se la soluzione è in ogni istante satura. La trasformazione, indicata comunemente con il nome di scioglimento, è quindi sempre irreversibile; essa è accompagnata dalla modificazione indipendente, anch'essa irreversibile, costituita dalla diffusione della sostanza sciolta nella soluzione. La grandezza caratteristica dello stato della soluzione, la *concentrazione*, diviene dunque indeterminata, come se lo fossero la temperatura e la pressione negli esempi precedenti di trasformazioni irreversibili.

Il fenomeno dello scioglimento avviene in modo reversibile, quando si realizzano le condizioni seguenti. Nel fondo di un recipiente cilindrico alto, chiuso da un pistone mobile, si trova, per esempio, del sale secco; lo spazio al di sopra di esso è occupato dal vapore acqueo, la cui tensione è uguale a quella del valore di una soluzione satura di sale alla temperatura del sistema. Quando si abbassa il pistone con una infinita lentezza, essendo la temperatura del recipiente mantenuta costante, si forma una soluzione satura. Sollevando il pistone con la stessa lentezza, il sistema ritorna al suo stato iniziale.

V. *Ogni trasformazione, dove il movimento di un corpo è accompagnato da attrito, così come avviene sempre sulla superficie della Terra, è irreversibile.* Quando il corpo si muove uniformemente, le forze esterne che agiscono su di esso e le forze d'attrito si fanno equilibrio. Ne consegue che l'equilibrio è infatti una condizione necessaria, ma non sempre sufficiente, per la reversibilità di una modificazione. Va notato, inoltre, che nel caso considerato, siamo in presenza di un equilibrio meccanico, ma non termico: la temperatura del corpo è una grandezza indeterminata. È facile vedere che, in un moto non uniforme, la velocità  $v$  del corpo diventa pure una grandezza indeterminata a causa dell'attrito, perché qualsiasi variazione di  $v$  alla superficie di attrito richiede, per essere trasmessa alle altre parti di il corpo, un intervallo di tempo finito.

*Tutti i fenomeni di diffusione, in corpi allo stato solido, liquido o gassoso, sono irreversibili.*

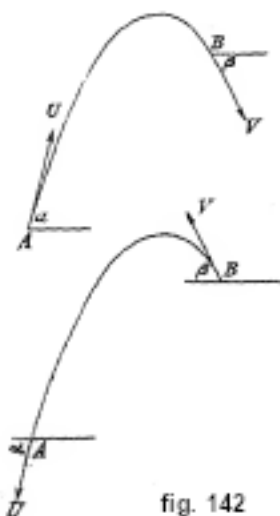
Per quanto possiamo giudicare, *tutte le trasformazioni accompagnate da un fenomeno liberatorio appaiono irreversibili.* Come abbiamo detto, per fenomeno liberatorio si intende un fenomeno che richiede per la sua produzione solo una piccolissima quantità di energia; per sua stessa natura, non è in alcun modo legato alla trasformazione propriamente detta e serve, per dirla esattamente, solo a rimuovere un ostacolo che si oppone al compimento della modificazione principale. Abbiamo fornito, nel volume 1, alcuni esempi di tali fenomeni liberatori. In tutti i casi che abbiamo considerato, le modificazioni diventate libere sono irreversibili.

Si vede immediatamente che tutte le trasformazioni, che avvengono a partire da uno stato di equilibrio instabile del sistema, sono irreversibili. È il caso della solidificazione di liquidi super raffreddati e di soluzioni sature; lo stesso dicasi per una trasformazione allotropica, che non avviene alla temperatura propria della modificazione, quella, ad esempio, dello stagno metallico ordinario che a bassa temperatura assume lo stato grigio, polverulento. Quest'ultimo fenomeno sarebbe reversibile se avvenisse alla temperatura stessa di trasformazione, che è di circa  $20^\circ$ .

Veniamo ora a un aspetto molto interessante e molto importante della questione di cui ci occupiamo. I fondatori della Termodinamica cercarono quasi tutti di fare di questa scienza un'applicazione della Meccanica; considerando il calore come un movimento delle particelle che costituiscono i corpi, hanno cercato di dedurre le nozioni e i principi fondamentali della Termodinamica dai teoremi della Meccanica razionale; i loro tentativi sono riusciti nel campo del principio della conservazione dell'energia; hanno più difficoltà a riguardo per quanto riguarda il secondo principio della Termodinamica. Inoltre, molti fisici hanno proposto di rendere la Termodinamica indipendente da qualsiasi ipotesi sulla natura del calore, e di stabilire, non su teoremi presi dalla Meccanica razionale, ma sui principi che le siano propri. Non è in alcun modo essenziale, infatti, perché una teoria fisica possa essere tradotta in linguaggio matematico, che le proprietà di cui si occupa siano interpretate da forme e movimenti, e, molto spesso, il cambio di posto nello spazio non è una modificazione più semplice del cambiamento di temperatura o di qualsiasi altra qualità fisica. La ricerca di una spiegazione meccanica dell'Universo passando così in secondo piano, la Termodinamica si è certamente trovata su un terreno più solido: mentre facendo appello alle teorie molecolari e atomistiche, il ricercatore troppo avventuroso corre spesso il rischio di vedere e di essere fuorviato da qualche falsa prospettiva di successo.

Tuttavia queste ipotesi molecolari possono indicare certi risultati, che non si sarebbero mai potuti ottenere con la Termodinamica pura. Le teorie cinetiche hanno dimostrato la loro grande utilità, nello studio dei gas e delle soluzioni diluite, e, come vedremo in seguito, in quello dell'elettrolisi e dell'origine delle correnti elettriche dal moto degli ioni. La loro fecondità si è vista ancora di più nelle ricerche di J. J. Thomson e dei suoi allievi sulla conduzione dell'elettricità nei gas e dalla teoria moderna del moto degli elettroni nei corpi metallici, sviluppata da Riecke, Drude e H. A. Lorentz (Volume IV).

Figura 8.2: \*



Nella nostra esposizione della Termodinamica, non possiamo quindi interamente lasciare da parte le considerazioni teoriche, che si basano esclusivamente sui principi della Meccanica razionale, malgrado le difficoltà che essi sollevano. Ci occuperemo particolarmente in questo paragrafo dell'idea che ci si può fare, dal punto di vista della Meccanica razionale, di nozioni di reversibilità e irreversibilità.

Il senso che si attribuisce alla reversibilità non è del tutto quello che abbiamo ammesso in precedenza. Sia, per esempio, un corpo pesante proiettato da A con una velocità  $U$  sotto con angolo  $\alpha$  rispetto all'orizzonte (fig. 142), e supponiamo che esso descriva l'arco AB in un tempo qualunque  $t$ , al termine del quale arriva in B con la velocità  $V$  sotto l'angolo  $\beta$ . Si sa che se il corpo è lanciato da B con una velocità

uguale a  $V$  nella direzione opposta, percorrerà la stessa parabola, e, dopo un nuovo intervallo  $t$ , ritornerà in A con una velocità  $U$  uguale e opposta a quella iniziale di proiezione. Si può dire pertanto che il moto parabolico di un proiettile è reversibile, intendendo con ciò che a un

movimento qualunque, che si può chiamare diretto, corrisponde un moto inverso nel quale il proiettile percorre le stesse tappe, descrivendo la stessa traiettoria in senso inverso, impiegando lo stesso tempo per percorrere lo stesso arco, e passando per gli stessi punti con una velocità uguale e opposta.

Questa definizione della reversibilità non differisce essenzialmente da quella già in precedenza formulata, poiché ogni moto su una traiettoria può essere considerato come una successione di movimenti uniformi in intervalli di tempo infinitamente piccoli; ora, l'equilibrio o il riposo è pure, se si vuole, un moto uniforme, essendo la velocità costantemente nulla. La reversibilità attuale è soltanto di natura meno semplice e le difficoltà alle quali può portare, quando si considera il sistema dinamico generale della Meccanica razionale, si presuppone che siano soddisfatte le due seguenti condizioni: l'energia cinetica deve essere una forma quadratica delle componenti della velocità e la forza esterna deve essere solo una funzione delle coordinate di posizione del sistema.

Comunque sia, se si ammette questa nuova concezione della reversibilità, si può dire che, nelle due condizioni appena enunciate, *la Meccanica razionale conosce solo trasformazioni reversibili e le è impossibile costruire una modificazione irreversibile*. Si presenta ora il seguente dilemma: affidiamo, da un lato, alla Fisica il compito di ridurre alle leggi della Meccanica le cause di tutti i fenomeni fisici, e di descrivere il mondo inorganico accessibile alla nostra osservazione, come un sistema dinamico in cui agiscono solo le forze di posizione e si verificano unicamente i movimenti. L'esperienza ci conduce, invece, a questa constatazione: *mentre tutte le modificazioni meccaniche sono reversibili, tutti i fenomeni fisici sono infatti irreversibili*, le trasformazioni fisiche reversibili, nel senso che abbiamo prima considerato in questo paragrafo, essendo di fatto solo casi limite, teoricamente possibili, ma senza esistenza reale.

Boltzmann ha avuto il grande merito di rimuovere la contraddizione appena indicata, mostrando ciò che, nella spiegazione meccanica dell'Universo, deve essere considerata la vera causa dell'irreversibilità dei fenomeni fisici. Questa causa risiede nell'*organizzazione molecolare della materia*, nel numero considerevole di molecole di cui è composta ogni porzione di materia, per quanto piccola nel senso ordinario del termine. Applicando le leggi del calcolo delle probabilità ai moti delle molecole, Boltzmann è riuscito a spiegare l'apparente contraddizione tra le leggi dei fenomeni fisici osservati e le leggi della meccanica. Il metodo che ha introdotto nella scienza, con Maxwell e Gibbs, è ora chiamato *metodo statistico*.

Mostreremo, su due esempi, in cosa consiste questo metodo.

I. - Immaginiamo due spazi chiusi A e B, separati da un tramezzo. Supponiamo lo spazio B assolutamente vuoto; nello spazio A c'è una sola molecola, che si muove molto rapidamente in tutte le direzioni, urtando le pareti di A e riflettendosi, come nella teoria cinetica dei gas, secondo le leggi dell'urto tra corpi perfettamente elastici. Ora eliminiamo il tramezzo. Accadrà molto rapidamente che la molecola attraverserà lo spazio B. Il fenomeno puramente meccanico del passaggio da A a B è ovviamente *reversibile*; dopo qualche tempo la molecola sarà di nuovo in A e, se in questo momento il tramezzo viene riposizionato, lo stato primitivo (molecola in A) verrà ripristinato.

Supponiamo che all'origine ci siano due molecole in A, che si muovano indipendentemente e talvolta si scontrino. Se togliamo il tramezzo si verificherà ancora un fenomeno reversibile e sicuramente, dopo un certo tempo, le due molecole si ritroveranno fortuitamente in A; soltanto, si dovrà attendere per più tempo che con una sola molecola, perché ciò avvenga. Con tre molecole, si attenderà ancora di più. Con quattro, cinque, sei molecole, la probabilità, affinché, tra tutti i casi possibili di ripartizione delle molecole tra i volumi A e B, si presenti quello in cui le molecole si trovano fortuitamente in A, diviene sempre più piccola, e l'attesa sarà sempre più lunga perché questo caso, evidentemente sempre possibile teoricamente, sia in realtà osservato. Con dieci molecole, trascorreranno forse numerose ore, con venti molecole numerosi anni, con cento molecole secoli, perché tutte le molecole si ritrovino fortuitamente in A.

Supponiamo ora che A contenga un gas, composto da  $10^{20}$  molecole. Se si elimina il tramezzo,

si stabilisce molto rapidamente un equilibrio dinamico o statistico, nel quale il rapporto tra i numeri delle molecole in A e in B è approssimativamente uguale al rapporto tra i volumi di questi due spazi. In un dato intervallo di tempo, passano approssimativamente tante molecole da A a in B che da B in A; il rapporto tra i numeri delle molecole in A e in B oscilla costantemente, senza allontanarsi tuttavia notevolmente dal rapporto tra i volumi. Si può ammettere teoricamente che, nel moto disorganizzato delle molecole, tutte le  $10^{20}$  si trovano forzatamente nello spazio A in un certo istante; ma la probabilità di un tale fatto è estremamente piccola e, di conseguenza, non sarà mai osservato. La probabilità del caso in cui il rapporto tra i numeri di molecole in A e in B diverrà una grandezza misurabile, è estremamente piccola, e, se ciò avvenisse, il rapporto delle pressioni cambierebbe dopo un tempo così breve che questa differenza non potrebbe essere osservabile.

L'espansione del gas, quando passa da A nello spazio vuoto B, è quindi reversibile, in quanto fenomeno meccanico; ma, la probabilità della inversione è così piccola che è impossibile arrivare ad osservarla, e ciò significa che non si produce mai. Ora, ciò che non avviene mai, o piuttosto ciò che non può mai essere osservato, è per noi un fenomeno irrealizzabile, di modo che l'espansione di un gas nel vuoto è irreversibile, come trasformazione fisica.

II. Come secondo esempio, consideriamo il moto di un corpo A con attrito sulla superficie di un corpo B; sia  $v_0$  la velocità iniziale del corpo A, cioè supponiamo che all'inizio del moto, ogni molecola del corpo A abbia una stessa velocità  $v_0$  parallela a una direzione data. A causa dell'attrito, il moto delle molecole di A e B diviene tale che la velocità  $v$  parallelamente alla direzione considerata diminuisce sempre più, nello stesso tempo che la velocità reale del moto irregolare di ogni molecola aumenta. Infine  $v$  si annulla e il corpo A si ferma sul corpo B. Questo fenomeno è senza alcun dubbio reversibile dal punto di vista puramente meccanico; ma, gli stessi urti tra molecole, che hanno ridotto la velocità  $v$  fino ad annullarla, hanno potuto fortuitamente in un certo istante far riprendere a tutte le molecole del corpo A la velocità comune iniziale. Non si osserverà mai tuttavia un tale fenomeno; non ci si può rappresentare quanto sia piccola la sua probabilità. Il fenomeno del moto con attrito è quindi irreversibile, in quanto modificazione fisica.

Ci accontenteremo di questi due esempi; non sarebbe difficile applicare lo stesso ragionamento ad altre trasformazioni fisiche irreversibili. Si vede chiaramente, inoltre, che l'irreversibilità che abbiamo considerato non è assoluta, bensì *statistica*. I diversi possibili risultati del movimento di un dato numero di molecole sono disposti *secondo la loro frequenza di accadimento*, come avviene in statistica. I risultati del movimento sono tutti perfettamente possibili dal punto di vista della meccanica razionale, ma quelli la cui probabilità e frequenza sono estremamente basse corrispondono a trasformazioni fisiche *incontrollabili* che non si possono mai osservare e che sono, quindi, irrealizzabili con i mezzi a nostra disposizione. Veniamo quindi alla seguente conclusione:

*Una trasformazione fisica è irreversibile se la sua inversione rappresenta un fenomeno altamente improbabile per ragioni statistiche.*

L'esistenza di trasformazioni fisiche irreversibili non è in contraddizione con la concezione meccanica del mondo. L'ipotesi molecolare unita al calcolo delle probabilità costituisce il ponte che conduce dai fenomeni sempre reversibili della meccanica razionale ai fenomeni fisici irreversibili osservati nella realtà.

## 7. Cicli, Rappresentazione grafica

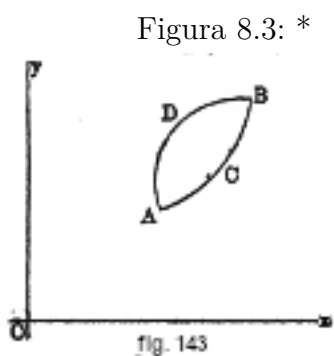
Tra le varie trasformazioni, quelle dette cicli, rivestono particolare importanza da un punto di vista teorico. Quando in un corpo o in un sistema di corpi sono avvenute varie trasformazioni fisiche e quando finalmente il corpo o il sistema si ritrova nel suo stato iniziale, diciamo che è stato percorso un *ciclo*. Un ciclo non va confuso con una trasformazione reversibile, percorsa dapprima



in una direzione, poi nell'altra. Se si indica con A lo stato iniziale del corpo o del sistema, con B uno stato intermedio, lontano il più possibile da A e tuttavia scelto arbitrariamente, si può dire che, in un ciclo, lo stato del corpo o del sistema dapprima giunge da A a B, seguendo un determinato cammino, e poi ritorna da B ad A per un altro cammino.

Un ciclo reversibile deve ovviamente consistere in una serie di trasformazioni elementari reversibili; un ciclo è irreversibile, quando una qualsiasi delle sue parti è irreversibile.

È facile vedere che un sistema isolato non può mai compiere un ciclo. Sappiamo, infatti, che le trasformazioni fisiche avvengono in un sistema isolato solo se il sistema non è in equilibrio rispetto a tali trasformazioni. In questo caso, la trasformazione non è altro che il risultato della tendenza del sistema verso lo stato di equilibrio. La trasformazione inversa, cioè un allontanamento dallo stato di equilibrio, può avvenire solo con l'intervento dei corpi esterni. Certamente sono possibili anche trasformazioni reversibili all'interno di un sistema, ma non possono essere percorse in senso opposto senza l'ausilio dei corpi esterni, come dimostrano chiaramente gli esempi sopra considerati. Quando in particolare, un corpo qualunque del sistema ha ricevuto per conduzione o per irraggiamento una certa quantità di calore, la trasformazione può essere reversibile solo se il sistema racchiude una serie continua di sorgenti di calore. L'inversione non è evidentemente possibile lungo lo stesso percorso, e pertanto non si ottiene un ciclo. In altre trasformazioni reversibili, il sistema deve essere soggetto all'azione di forze esterne. Quando due trasformazioni reversibili differenti conducono dallo stato A allo stato B, il lavoro compiuto dalle forze esterne non è più lo stesso in ognuno di essi di modo che nel ciclo, che porta da A a B con un cammino, da B ad A con un altro cammino, il lavoro totale delle forze esterne non è nullo; si sono quindi prodotte trasformazioni al di fuori del sistema. Da queste considerazioni, deriva immediatamente la proposizione seguente: *In un sistema isolato, solo una parte qualunque  $M_1$  può compiere un ciclo, ma nello stesso tempo lo stato di un'altra parte qualunque  $M_2$  dello stesso sistema deve variare; un ciclo è quindi sempre solo una trasformazione parziale.* Quando il ciclo è reversibile ed è percorso poi in una direzione opposta, tutto il sistema ritorna al suo stato iniziale. Quando il ciclo è irreversibile, certi cambiamenti di stato devono sussistere in altre parti del sistema.



Le rappresentazioni grafiche, impiegate per la prima volta da Clapeyron, svolgono un ruolo importante in Termodinamica. Prendiamo degli assi coordinati comuni e portiamo su di essi le grandezze  $x, y$ , che definiscono lo stato di un corpo. Il punto del piano, le cui coordinate sono  $x, y$  rappresenta uno stato determinato del corpo. La posizione di questo punto, per uno stato dato del corpo, è molto diversa secondo la scelta delle variabili indipendenti  $x, y$ . A due stati distinti del corpo, corrispondono due punti distinti A e B (fig. 143). Il passaggio del corpo dallo stato A allo stato B è rappresentato da una curva ACB, la cui equazione esprime la legge secondo la quale il corpo subisce il cambiamento

dallo stato iniziale a quello finale. La curva ACB rappresenta quindi una trasformazione fisica ben determinata del corpo. È estremamente importante ricordare che *solo i cicli reversibili possono essere rappresentati graficamente nel modo esposto.* Abbiamo visto, infatti, che in una trasformazione irreversibile uno almeno dei parametri, che determinano lo stato del corpo, diviene indeterminato. Questo punto sarà più completamente chiaro con gli esempi che daremo in seguito.

*Supporremo nel seguito, tutte le volte che una trasformazione fisica sarà rappresentata graficamente, che si tratta di un fenomeno reversibile.*

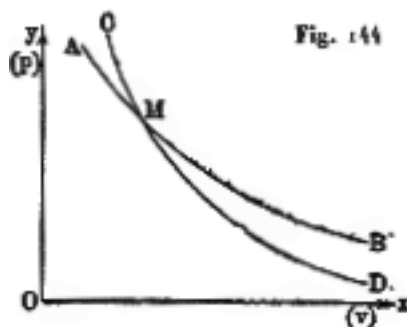
Il passaggio di un corpo da uno stato iniziale A a un nuovo stato B si può fare con una infinità di trasformazioni reversibili differenti. Ogni curva ACB, ADB, ecc. che unisce i punti A e B, rappresenta una tale trasformazione.

Uno stesso fenomeno fisico è rappresentato da curve molto diverse, secondo i parametri  $x, y$  scelti per determinare lo stato del corpo.

Un ciclo reversibile è raffigurato da una curva chiusa, come ADBCA. Alle due direzioni, lungo le quali questa trasformazione può avvenire, corrispondono, nella rappresentazione grafica, i versi dei percorsi ADBCA e ACBDA.

Considereremo ora alcune trasformazioni particolarmente importanti.

Una trasformazione fisica si dice *isotermica* quando avviene a temperatura costante ( $t = \text{cost}$ ). La curva che rappresenta tale cambiamento è chiamata *isoterma*. Quando si prende la temperatura  $t$  per una delle due variabili indipendenti  $x, y$ , l'isoterma è una retta perpendicolare all'asse  $t$ . Quando si scelgono  $p$  e  $v$  come variabili indipendenti, l'equazione delle isoterme per un gas ideale è  $p v = \text{cost}$ ; le isoterme sono quindi iperboli equilateri, i cui asintoti sono gli assi coordinati. In un'espansione isotermica di un gas, che è irreversibile, gli stati intermedi non possono essere rappresentati graficamente; durante l'espansione di un gas nel vuoto, ad esempio, la pressione  $p$  appare come una quantità indeterminata. Per un sistema formato da un liquido e dal suo vapore saturo, l'isoterma (nel sistema  $p, v$ ) è una retta parallela all'asse delle  $v$ , perché, a una data temperatura, la pressione  $p$  del vapore saturo è indipendente da  $v$ ; in altre parole, l'equazione dell'isoterma è, in questo caso,  $p = \text{cost}$ .



A ogni temperatura  $t$  corrisponde una determinata isoterma, per cui tutte le possibili isoterme rappresentano un'infinità di curve che non si intersecano da nessuna parte. Da qualsiasi punto M (fig. 144) del piano in cui sono posti gli assi coordinati  $Ox, Oy$ , si può far passare un'isoterma AMB; i punti di questa isoterma determinano gli stati del corpo, nei quali la temperatura ha lo stesso valore. Si può sempre immaginare che il cambiamento dello stato isotermico del corpo sia dovuto a fatto che questo corpo è a contatto con un altro di grandissima estensione (più esattamente, ne è circondato), capace di mantenerlo a temperatura costante. Il ghiaccio fondente, il vapore di un liquido in ebollizione, una grande quantità di acqua in movimento, ecc. possono svolgere il ruolo di questo secondo corpo. Quando  $x = v$  e  $y = p$ , e si considera un gas perfetto, la curva AMB è un'iperbole equilatera  $p v = \text{cost}$ .

Una trasformazione è generalmente chiamata *adiabatica*, quando avviene senza alcuno scambio termico tra il corpo e il mondo esterno. La curva che rappresenta una trasformazione adiabatica reversibile è detta *adiabatica*. Nel sistema  $(p, v)$ , l'equazione di una adiabatica, per un gas perfetto, è  $p v^k = \text{cost}$ . Questa formula sarà più tardi stabilita in seguito;  $k = c_p : c_v$  è il rapporto tra le capacità termiche del gas a pressione e volume costanti. Da tutti i punti M (fig. 144) si può tracciare una adiabatica CMD; ai suoi punti corrispondono gli stati successivi di un corpo, che si ottiene se, partendo dallo stato determinato dal punto M, si sottopone il corpo a una trasformazione adiabatica in un verso o nell'altro, cioè se si fa crescere o diminuire la grandezza  $x$ , per esempio il volume. L'equazione  $p v^k = \text{cost}$ , mostra che, nel sistema  $(p, v)$  e per un gas perfetto, l'adiabatica CMD si abbassa più rapidamente verso l'asse delle  $v$  dell'isoterma AMB.

Si vede in modo particolarmente chiaro, in una trasformazione adiabatica, che la rappresentazione grafica è applicabile alle sole trasformazioni reversibili. Quando, per esempio, un gas si

espande nel vuoto, la trasformazione, se è molto rapida, può essere adiabatica. Ma, in questo caso, essa è contemporaneamente isotermica; lo stato iniziale e quello finale del gas sono legati tra loro dall'equazione  $pv = \text{cost}$ , e non dalla  $pv^k = \text{cost}$ . Per motivi che illustreremo in seguito, una trasformazione adiabatica reversibile è pure detta *isoentropica*.

Quando il volume rimane invariato durante una trasformazione, le curve che la rappresentano si chiamano *isometriche* ( $v = \text{cost}$ ); al caso  $p = \text{cost}$  corrispondono le *isobare*; quando l'energia rimane costante, si ottengono le *isodinamiche*.

Una famiglia di curve, praticamente importanti e particolarmente studiate da Zeuner nella sua *Technische Thermodynamik* (Vo. I, pag. 142), è quelle delle *politrope*; la loro equazione è della forma

$$pv^n = \text{cost}$$

dove  $n$  è un numero positivo. Per  $n = k = c_p : c_v$ , si ottiene il caso particolare delle adiabatiche dei gas perfetti.

## 8. Il calore ricevuto da un corpo

Tutti i cambiamenti di stato di un corpo, ad eccezione di quelli adiabatici, sono accompagnati da uno scambio di calore con i corpi vicini. Chiameremo *sorgente calda* o *sorgente fredda*, l'insieme dei corpi esterni che rispettivamente cedono o tolgono calore al corpo considerato. Indicheremo con la lettera  $Q$  la quantità di calore *alla fine ricevuta dal corpo*, con  $\Delta Q$  una quantità molto piccola di questo calore, con  $dQ$  una quantità infinitamente piccola. Quando il corpo cede calore alla sorgente fredda,  $dQ$  deve essere contato negativamente.

Il calore  $dQ$  ricevuto dal corpo si divide in tre parti. Una prima parte  $dW$  è spesa per l'aumento dell'*energia cinetica* interna del corpo, cioè della forza viva del moto delle sue molecole; più semplicemente,  $dW$  serve ad aumentare la temperatura del corpo. Una seconda parte  $dP$  è impiegata nel *lavoro interno*, cioè nell'aumento dell'*energia potenziale* delle molecole del corpo. Infine la terza parte  $dL$  è spesa nel lavoro *esterno*, compiuto dal corpo durante il cambiamento di stato infinitamente piccolo che accompagna l'assorbimento di calore  $dQ$ . Quando  $dQ$  è negativo, il calore  $dQ$  è ceduto dal corpo a spese della quantità di energia cinetica e potenziale delle molecole del corpo e del lavoro effettuato su di esso dalle forze esterne. La quantità  $dW$  è zero quando il cambiamento di stato del corpo è isotermico. La quantità  $dP$  sembra sempre sussistere; svolge un ruolo importante quando il cambiamento di stato del corpo è accompagnato dal passaggio di questo corpo da uno stato, nel senso abbastanza stretto e comune del termine, ad un altro stato, cioè dallo stato solido a quello liquido, dal metallo liquido allo stato gassoso e viceversa; o ancora, quando c'è dissociazione, o trasformazione di uno stato in un altro allotropico. La grandezza  $dP$  è molto piccola per i gas le cui proprietà differiscono poco da quelle dei gas perfetti; abbiamo, per quest'ultimo,  $dP = 0$ . La quantità  $dL$  ha l'espressione  $dL = A dr$ , dove  $A$  è il coefficiente termico del lavoro,  $dr$  un lavoro infinitamente piccolo fornito dal corpo; quando  $dr$  è negativo,  $-dr$  è il lavoro svolto dalle forze esterne sul corpo. La caratteristica del lavoro esterno  $dr$  può differire molto; un tale lavoro è compiuto, ad esempio, nel mutamento di forma del corpo (torsione, espansione lineare, ecc.) contro una forza antagonista esterna; tale è ancora il lavoro necessario per vincere l'attrito, aumentare la superficie di un liquido, ecc. Considereremo in particolare il caso in cui il lavoro esterno dipende dalla variazione del volume, essendo tutta la superficie del corpo sottoposta a una pressione  $p$  dovunque normale e uniforme. Si ha allora, per un cambiamento di stato reversibile,  $dr = p dv$ , e di conseguenza  $dL = A p dv$ .

Indichiamo con  $U$  la quantità totale di energia contenuta nel corpo, che dipende dall'energia  $W$  dei moti uniformemente disorganizzati delle molecole e dall'energia potenziale  $P$  di queste molecole. Nella quantità  $U$  non entra l'energia del moto complessivo del corpo. Per abbreviare, chiameremo la grandezza  $U$  l'*energia del corpo*. Kirchhoff ha dato a questa grandezza il nome di *Wirkungsfunktion*; Thomson (Lord Kelvin) l'ha chiamata l'*energia meccanica* del corpo. L'energia

$U$  del corpo è una funzione finita, continua e uniforme dello stato di questo corpo, per cui si può porre  $U = F(x, y)$ , essendo  $x, y$  le variabili indipendenti che determinano lo stato del corpo; è in questo che consiste il principio formulato nel volume I, nello studio generale dell'energia.

Abbiamo l'uguaglianza  $U = W + P$ ; Clausius ha chiamato *Warmehalt* la parte  $W$  e *Werkinhalt* la parte  $P$ . La quantità di calore, corrispondente alla grandezza  $W$  e assorbita dall'unità di peso di una sostanza per riscaldarsi di  $1^\circ$ , è stata chiamata da Clausius il *calore specifico reale* della sostanza. Nei gas perfetti, è identico al calore specifico  $c_v$  a volume costante. Quando lo stato del corpo varia infinitamente poco, l'energia varia della quantità  $dU = dW + dP$ ; ma  $dQ = dW + dP + dL$ , di modo che in modo generale

$$dQ = dU + dL \quad (8.31)$$

e quando  $dL = A p dv$

$$dQ = dU + A p dv \quad (8.32)$$

Il calore è in parte impiegato per far variare l'energia del corpo (essa è assorbita dal corpo) e in parte spesa nel lavoro esterno. Ponendo

$$\frac{\partial U}{\partial x} = B \quad \frac{\partial U}{\partial y} = C$$

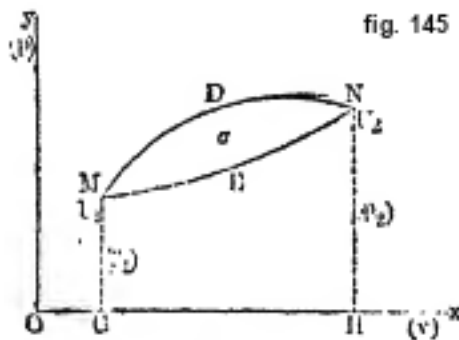
si ha

$$dU = B dx + C dy \quad (8.33)$$

La grandezza  $dU$  è il differenziale totale di una funzione  $U$  di due variabili indipendenti  $x, y$ :

$$\frac{\partial B}{\partial y} = \frac{\partial C}{\partial x} \quad (8.34)$$

Ogni punto del piano, che contiene gli assi  $Ox, Oy$ , determina uno stato del corpo e la grandezza  $U$  che corrisponde a tale stato, in modo che si possa parlare del valore dell'energia  $U$  in ogni punto del piano.



Supponiamo che al cambiamento di stato di un corpo corrisponda la curva  $MDN$  (fig. 145) e che si abbia nei punti  $M$  e  $N$  rispettivamente  $U - U_1$  e  $U - U_2$ . La variazione totale dell'energia nel passaggio dallo stato  $M$  allo stato  $N$  è data dall'integrale curvilineo

$$\int_M^N dU = U_N - U_M \quad (8.35)$$

Il valore di questo integrale tra i punti  $M$  e  $N$  è indipendente dal modo in cui avviene il passaggio di stato; esso è, ad esempio, lo stesso per  $MDN$  e  $MEN$ . Per un ciclo, si ha

$$\oint dU = 0 \quad (8.36)$$

La grandezza  $dL$  non è il differenziale esatto di una funzione di due variabili  $x, y$  determinante lo stato del corpo. Ciò si vede facilmente nel caso in cui  $x = v$ ,  $y = p$  e  $dL = A p dv$ . La quantità totale di calore, spesa per il lavoro esterno nella trasformazione MDN, è misurato dall'area  $S$  limitata dall'asse delle  $v$ , le ordinate estreme  $p_1, p_2$  e la curva MDN; abbiamo

$$\int_M^N dL = A \int_M^N p dv = AS \quad (8.37)$$

dove l'area  $S = GMDNHG$ . Nella trasformazione MEN, otteniamo un altro valore dell'area  $S = GMENHG$ ; per il ciclo MDNEM, abbiamo

$$\int dL = A \int p dv = A\sigma \quad (8.38)$$

dove  $\sigma$  indica l'area limitata dalla curva MDNEM. Per  $x, y$  qualunque, otteniamo

$$\int_M^N dL = A \int_{x_1}^{x_2} p dv = A \int_{x_1}^{x_2} F(x) dx$$

dove  $x_1, x_2$  sono le ascisse dei punti M e N. Trasformando l'integrale curvilineo, dobbiamo tener conto che  $v$  e  $p$  sono funzioni di  $x, y$  e che queste due ultime grandezze sono legate da una relazione della forma  $y = \varphi(x)$ , che è l'equazione della curva MDN o MEN.

La formula (31) mostra che  $dQ$  si compone di due parti: la prima è il differenziale totale di una funzione delle grandezze  $x, y$ , la seconda non rappresenta una tale differenziale totale. Ne consegue che  $dQ$  non è il differenziale totale di una funzione delle due variabili  $x, y$  che determinano lo stato del corpo. Sia  $Q$  la quantità totale di calore assorbito dal corpo nel suo passaggio dallo stato M allo stato N; si ha

$$Q = \int_M^N dQ = \int_M^N dU + \int_M^N dL = U_2 - U_1 + A \int_{x_1}^{x_2} p dv \quad (8.39)$$

Se  $x = v$  e  $y = p$ , si ha

$$Q = U_2 - U_1 + AS \quad (8.40)$$

L'area  $S$  dipende dalla forma della curva che unisce i due punti M e N; ne segue che la quantità  $Q$  di calore assorbito dal corpo, per passare da uno stato M a un altro stato N, dipende dal cammino lungo il quale avviene questo passaggio.

Sia  $L$  la quantità totale di calore spesa nel lavoro esterno; abbiamo

$$Q = U_2 - U_1 + L \quad (8.41)$$

Per un ciclo, si veda la (35), si ha  $U_2 = U_1$  e quindi

$$Q = L = Ar$$

dove  $r$  indica il lavoro totale compiuto dal corpo durante il ciclo, o più esattamente l'eccesso del lavoro positivo fornito dal corpo sul lavoro effettuato dalle forze esterne sul corpo. Se  $x = v$  e  $y = p$ , si ha, per un ciclo, si veda (36,b)

$$Q = A\sigma \quad (8.42)$$

Supponiamo che il cambiamento di stato infinitamente piccolo, nel quale un corpo assorbe una quantità di calore  $dQ$  sia caratterizzato dalle variazioni  $dx, dy$  delle grandezze  $x, y$ . Possiamo allora porre

$$dQ = Xdx + Ydy \quad (8.43)$$

dove  $X, Y$  sono funzioni di  $x, y$ , cioè funzioni di stato. Il significato di queste grandezze è facile da stabilire. Quando  $y$  non varia, si ha  $dQ = Xdx$ ; quando  $x$  non varia si ha  $dQ = Ydy$ . È chiaro, di conseguenza, che  $X, Y$  caratterizzano le quantità di calore impiegato per far variare una sola delle variabili indipendenti  $x, y$ .

Il caso particolare in cui uno delle variabili  $x, y$  è la temperatura presenta un particolare interesse. Sia, per esempio,  $y = t$ ; introduciamo le notazioni  $X$  e  $c$  al posto di  $X, Y$ , di modo che

$$dQ = X_t dt + c_r dt \quad (8.44)$$

Quando  $t = \text{cost}$ , abbiamo  $dQ = X_t dx$ . La grandezza  $X_t$  determina quindi la quantità di calore, che fa variare il parametro  $x$  dell'unità a temperatura del corpo costante. Ne risulta che  $X_t$  può essere considerato come il *calore latente della variazione del parametro  $x$* .

Quando  $x = \text{cost}$ , serve, per innalzare la temperatura del corpo di  $dt$ , la quantità di calore  $dQ = c_r dt$ . È chiaro, di conseguenza, che  $c_x$  è la capacità termica del corpo a  $x$  costante. Otteniamo così una nozione generalizzata della capacità termica. Le formule (31) e (38) danno facilmente

$$c_r = \left( \frac{\partial U}{\partial t} \right) + A_p \left( \frac{\partial v}{\partial t} \right) \quad (8.45)$$

Quando, in particolare,  $x = v$  o  $x = p$ , si ottengono rispettivamente le capacità termiche note  $c_v, c_p$ .

Abbiamo visto che  $dQ$  non è il differenziale totale di una funzione delle variabili  $x, y$  determinanti lo stato del corpo.

La grandezza  $Q = \int dQ$  dipende dal percorso di integrazione; per un percorso chiuso, cioè per un ciclo,  $\int dQ$  non è nullo. La differenza delle derivate  $\frac{\partial X}{\partial y}, \frac{\partial Y}{\partial x}$  non è quindi nulla, e abbiamo l'importante disuguaglianza, si veda (21

$$\frac{\partial X}{\partial y} \leq \frac{\partial Y}{\partial x} \quad (8.46)$$

Stabiliremo in seguito due espressioni generali e una serie di espressioni particolari della differenza di questa due derivate.

Nel caso in cui le variabili indipendenti  $x, y$  sono due delle tre grandezze  $v, p, t$ , introdurremo, invece della (38,a) e (38,b), le espressioni seguenti:

$$dQ = kdv + ldp \quad (8.47)$$

$$dQ = adv + c_v dt \quad (8.48)$$

$$dQ = edp + c_p dt \quad (8.49)$$

Ciò che precede mostra chiaramente che i coefficienti di  $dt$  nelle ultime due formule sono le capacità termiche a volume e a pressione costante. La formula (38,c) fornisce, per  $x = v$ ,

$$c_v = \left( \frac{\partial U}{\partial t} \right)_v \quad (8.50)$$

Per  $x = p$ , si ha

$$c_p = \left( \frac{\partial U}{\partial t} \right)_p + A_p \left( \frac{\partial v}{\partial t} \right)_p = \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial v} \right)_p + A_p \right] \left( \frac{\partial v}{\partial t} \right)_p \quad (8.51)$$

Grazie alla formula (30,a), si ottiene

$$c_p = \left( \frac{\partial U}{\partial t} \right)_v + \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial v} \right)_t + Ap \right] \left( \frac{\partial v}{\partial t} \right)_p \quad (8.52)$$

Si deduce allora dalla (40,d) e (40,f) la relazione interessante

$$c_p = c_v + \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial v} \right)_t + Ap \right] \left( \frac{\partial v}{\partial t} \right)_p \quad (8.53)$$

Le funzioni di stato  $a, e$  hanno e hanno una grande importanza. Esse determinano in un cambiamento di stato isotermico ( $t = cost$ ) del corpo, le quantità di calore speso ( $a$ ) per l'aumento di volume e ( $e$ ) per l'aumento di pressione. Si indica talvolta la funzione  $a$  con il nome di *calore latente di espansione* e la funzione  $e$  con il nome di *calore latente di variazione di pressione*. Si vede facilmente che si ha, in generale,  $a > 0, e < 0$ ; infatti, un aumento isotermico di volume non può in genere prodursi se il corpo compie un lavoro esterno ( $dQ > 0$ ); al contrario, un aumento isotermico di pressione richiede un consumo di lavoro da parte delle forze esterne, essendo la quantità di calore equivalente ceduta ( $dQ < 0$ ) dal corpo. Le funzioni  $a, e$  hanno quindi segno contrario. Parleremo, nell'ultimo capitolo di questo volume, della possibilità teorica di una eccezione. Si ottiene facilmente il significato delle funzioni  $k, l$ , ponendo dapprima  $p = cost$ , poi  $v = cost$ .

Le tre espressioni di  $dQ$ , corrispondenti a uno stesso cambiamento di stato del corpo, devono essere identiche e trasformarsi l'una nell'altra, sostituendo un sistema di variabili indipendenti con un altro. Si ottengono così relazioni tra le sei funzioni  $k, l, a, e, c_v, c_p$ ; quattro di queste funzioni possono esprimersi mediante le altre. Se si introducono le derivate (826), che sono espresse dai coefficienti  $\alpha, \beta, \gamma$ , le quali sono legati dalla (30), si possono infine esprimere, come vedremo, le funzioni  $k, l, a$  mediante  $\alpha, \beta, \gamma, c_v, c_p$ , cioè con grandezze che conosciamo meglio.

Introduciamo nella (4a,b) al posto di  $v$  e  $t$ , le variabili  $p$  e  $t$ ;  $v$  diviene una funzione di  $p, t$ ; si ha pertanto

$$dQ = adv + c_v dt = a \left( \frac{\partial v}{\partial p} dp + \frac{\partial v}{\partial t} dt \right) + c_v dt$$

Questa espressione deve essere identica a  $dQ = edp + c_p dt$ , ciò che dà

$$e = a \frac{\partial v}{\partial p} \quad (8.54)$$

e

$$c_p = a \frac{\partial v}{\partial t} + c_v$$

o

$$c_p - c_v = a \frac{\partial v}{\partial t} \quad (8.55)$$

La formula (41,a) mostra chiaramente che  $a$  ed  $e$  hanno segni opposti; si può, infatti, scrivere nella forma  $e = a\beta v$ .

Confrontando le (40,a) e (4a,b) si ottengono due formule, da cui si ricava facilmente con la (27)

$$\begin{cases} l &= c_v \frac{\partial t}{\partial p} \\ k &= a + c_v \frac{\partial t}{\partial v} \end{cases} \quad (8.56)$$

Le equazioni (41,a), (41,b), (41,C), (29) e (30) consentono di esprimere le grandezze  $\gamma, k, l, a, e$  in funzione di  $\alpha, \beta, c_v, c_p$ , cioè in funzione dei coefficienti di dilatazione termica e di comprimibilità e delle due capacità termiche:

$$\gamma = \frac{\alpha v_0}{\beta p_0 v} \quad (8.57)$$

$$\begin{cases} k &= c_p \frac{\partial t}{\partial v} = \frac{c_p}{\alpha v_0} & a &= \frac{c_p - c_v}{\alpha v_0} \\ l &= c_v \frac{\partial t}{\partial p} = \frac{\beta v c_v}{\alpha v_0} & e &= -\frac{(c_p - c_v)\beta v}{\alpha v_0} \end{cases} \quad (8.58)$$

Introducendo  $k$  e  $l$  nella (40,a), si ottiene l'importante formula

$$dQ = c_p \frac{\partial t}{\partial v} dv + c_v \frac{\partial t}{\partial p} dp \quad (8.59)$$

## 9. Formule basate sul primo principio

Secondo il primo principio della termodinamica, il calore è una forma di energia; pertanto, una certa quantità  $Q$  di calore è equivalente a un certo lavoro  $r$ , e si può dire che questo calore è speso per produrre il lavoro equivalente. Il primo principio è espresso dall'uguaglianza generale  $Q = Ar$  o dalla formula (31), in cui è chiaramente dimostrato l'impiego di parte del calore per la produzione di lavoro esterno. Il confronto delle formule (31) e (38,a) dà l'espressione della differenza tra le due derivate che compaiono nella disuguaglianza (39). Si ha

$$dQ = dU + A p dv \quad e \quad dQ = X dx + Y dy$$

Queste espressioni devono essere identiche; ponendo, nella prima,

$$dU = \frac{\partial U}{\partial x} dx + \frac{\partial U}{\partial y} dy \quad e \quad dv = \frac{\partial v}{\partial x} dx + \frac{\partial v}{\partial y} dy$$

si hanno pertanto le equazioni

$$X = \frac{\partial U}{\partial x} + A p \frac{\partial v}{\partial y} \quad e \quad Y = \frac{\partial U}{\partial y} + A p \frac{\partial v}{\partial x}$$

Differenziando, viene

$$\begin{cases} \frac{\partial X}{\partial y} &= \frac{\partial^2 U}{\partial x \partial y} + A \frac{\partial p}{\partial y} \frac{\partial v}{\partial x} + A p \frac{\partial^2 v}{\partial x \partial y} \\ \frac{\partial Y}{\partial x} &= \frac{\partial^2 U}{\partial y \partial x} + A \frac{\partial p}{\partial x} \frac{\partial v}{\partial y} + A p \frac{\partial^2 v}{\partial y \partial x} \end{cases}$$

Sottraendo la seconda uguaglianza dalla prima, si ha, con la notazione dei determinanti funzionali

$$\begin{cases} \frac{\partial X}{\partial y} - \frac{\partial Y}{\partial x} &= A \frac{\partial(v,p)}{\partial(x,y)} \\ \frac{\partial(v,p)}{\partial(x,y)} &= \frac{\partial v}{\partial x} \frac{\partial p}{\partial y} - \frac{\partial v}{\partial y} \frac{\partial p}{\partial x} \end{cases} \quad (8.60)$$

Chiameremo l'equazione (42) la *prima equazione fondamentale*. La si può considerare come la relazione più generale ottenuta tenendo conto del primo principio. Conferma con particolare chiarezza la disuguaglianza (39), che mostra che l'espressione  $dQ = X dx + Y dy$  non è il differenziale esatto di una funzione delle due variabili  $x, y$ , ma un'espressione differenziale del tipo di quelle che abbiamo considerato in B. Nei tre casi particolari (40), otteniamo, invece della (42), le relazioni speciali:

$$\begin{array}{llll} 1. & x = v & y = p & \frac{\partial v}{\partial x} = \frac{\partial p}{\partial y} = 1 \quad \frac{\partial p}{\partial y} = \frac{\partial p}{\partial x} = 0 \quad \text{quindi} \quad \frac{\partial(v,p)}{\partial(x,y)} = 1 \\ 2. & x = v & y = t & \frac{\partial v}{\partial x} = 1 \quad \frac{\partial p}{\partial y} = \frac{\partial p}{\partial t} \quad \frac{\partial v}{\partial y} = \frac{\partial v}{\partial t} = 0 \quad \text{quindi} \quad \frac{\partial(v,p)}{\partial(x,y)} = \frac{\partial p}{\partial t} \\ 3. & x = p & y = t & \frac{\partial p}{\partial y} = 0 \quad \frac{\partial v}{\partial y} = \frac{\partial v}{\partial t} \quad \frac{\partial p}{\partial x} = 1 \quad \text{quindi} \quad \frac{\partial(v,p)}{\partial(x,y)} = -\frac{\partial v}{\partial t} \end{array}$$

Si ottengono così le relazioni seguenti, stabilite per la prima volta da Clausius tra le derivate delle funzioni  $k, l, a, e, c_v, c_p$  rispetto a  $v, p, t$ :

$$\frac{\partial k}{\partial p} - \frac{\partial l}{\partial v} = A \quad (8.61)$$

$$\frac{\partial a}{\partial t} - \frac{\partial c_v}{\partial v} = A \frac{\partial p}{\partial l} = A \gamma p_0 - A \frac{\alpha v_0}{\beta v} \quad (8.62)$$



$$\frac{\partial c}{\partial t} - \frac{\partial c_p}{\partial p} = -A \frac{\partial v}{\partial t} = A \alpha v_0 \quad (8.63)$$

si vedano le (29) e (30).

Queste relazioni di Clausius acquisirono la loro grande importanza solo per combinazione con altre formule, che saranno introdotte più avanti e che derivano dal secondo principio della Termodinamica. Le relazioni di Clausius non possono da sola avere molto interesse, poiché non si applicano direttamente alle grandezze che ci interessano, ma alle loro derivate.

Abbiamo supposto nella (30,b) che la quantità di calore  $dL$ , spesa nel lavoro esterno, era uguale a  $A p dv$ . Nel caso generale, possiamo scrivere la grandezza  $dL$ , corrispondente a un cambiamento di stato infinitamente piccolo  $dx$  e  $dy$ , nella forma

$$dL = L_x dx + L_y dy$$

Si ha allora

$$X dx + Y dy = \frac{\partial U}{\partial x} dx + \frac{\partial U}{\partial y} dy + L_x dx + L_y dy$$

se ne deduce

$$\begin{aligned} X &= \frac{\partial U}{\partial x} + L_x \\ Y &= \frac{\partial U}{\partial y} + L_y \end{aligned}$$

e di conseguenza

$$\frac{\partial X}{\partial y} - \frac{\partial Y}{\partial x} = \frac{\partial L_x}{\partial y} - \frac{\partial L_y}{\partial x} \quad (8.64)$$

Questa equazione è una generalizzazione della formula (42).

## 10. Il ciclo di Carnot

Abbiamo chiamato ciclo l'insieme dei cambiamenti di stato di un corpo, tale che al loro completamento il corpo ritorna allo stesso stato iniziale del ciclo; abbiamo pure chiamato rispettivamente sorgente calda e sorgente fredda l'insieme dei corpi esterni ai quali il corpo considerato acquista o cede calore. Abbiamo detto inoltre che una trasformazione è reversibile, quando il corpo può percorrerla in un verso così come in quello contrario. In entrambi i casi, il corpo passa per gli stessi stati, ma l'ordine nel quale questi stati si succedono è invertito. Abbiamo parlato in dettaglio delle condizioni di reversibilità e irreversibilità dei cicli. Possiamo indicare la sorgente calda e la sorgente fredda con il nome comune di *sorgente di calore*, essendo la prima rappresentata come sorgente positiva, la seconda come sorgente negativa.

Consideriamo ora alcune proprietà dei cicli. Abbiamo visto che se un ciclo reversibile si compie prima in una direzione, poi nell'altra, il risultato finale è nullo, cioè che l'insieme delle due trasformazioni non produce alcun cambiamento nel mondo esterno. Il corpo, che subisce queste due trasformazioni, ritorna dopo ciascuna al suo stato iniziale; ma d'altronde la sorgente calda e la sorgente fredda della prima trasformazione servono rispettivamente, nella seconda, come sorgente fredda e sorgente calda, cioè riprendono le quantità di calore cedute o restituiscono quelli che avevano ricevuto. Ne consegue che *possiamo aggiungere due di queste trasformazioni contrarie a qualsiasi trasformazione data, senza cambiare il risultato*. È su questo che poggia la possibilità di *scomporre un dato ciclo reversibile* in più trasformazioni.

Si consideri il ciclo ABCDA (fig. 146); tracciamo una qualsiasi linea BD e aggiungiamo al ciclo le due trasformazioni BD e DB. È chiaro che il ciclo dato è identico all'insieme delle trasformazioni ABDA e BCDB. Allo stesso modo, possiamo scomporre qualsiasi ciclo in un numero arbitrario di cicli distinti.

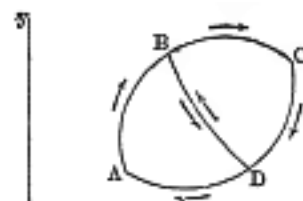


Figura 8.4: fig. 146

Quando un corpo percorre un ciclo reversibile, riceve, in alcune parti di questa trasformazione, calore dalla sorgente calda; in altre cede alla fonte fredda. Indichiamo la prima quantità di calore con  $Q_1$ , la seconda con  $Q_2$ . Quando  $Q_1 > Q_2$ , diremo che il ciclo è percorso nel verso diretto. Chiameremo  $Q_1$  il calore speso,  $Q_2$  il calore trasportato dalla sorgente calda alla fredda. La differenza  $Q_1 - Q_2 = q$  è impiegato per compiere lavoro; chiameremo  $q$  il calore *speso utilmente*. Quando un ciclo reversibile è compiuto nel verso diretto, il calore speso  $Q_1$  ricavato dalla sorgente calda è quindi in parte ( $Q_2$ ) trasmesso alla sorgente fredda, in parte ( $q = Q_1 - Q_2$ ) impiegato per compiere lavoro. Se il ciclo è percorso in senso contrario (verso retrogrado), il corpo riceve la quantità di calore  $Q_2$  dalla sorgente fredda, che ora svolge il ruolo di sorgente calda; le forze esterne compiono un lavoro sul corpo, il cui risultato è la comparsa nel corpo di una quantità equivalente di calore  $q$ ; infine il corpo cede alla sorgente calda, che ora svolge il ruolo di sorgente fredda, la quantità di calore  $Q_1 = Q_2 + q$ .

Tutto quanto abbiamo detto diviene particolarmente evidente, quando prendiamo come variabili indipendenti  $v$  e  $p$ ; si ha allora  $q = A\sigma$ , si veda (37,d) e la fig. 145, di modo che  $Q_1 = Q_2 + A\sigma$  o

$$Q_1 - Q_2 = A\sigma \quad (8.65)$$

Il rapporto del calore speso utilmente  $q$  con il calore totale speso  $Q$  si chiama il rendimento o coefficiente economico del ciclo, che questo ciclo sia o meno reversibile. Indicando il coefficiente con  $\eta$ , abbiamo

$$\eta = \frac{q}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} \quad (8.66)$$

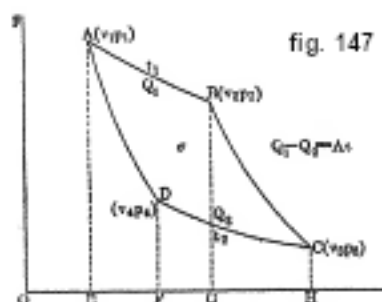
Un ciclo, nel quale un corpo riceve il calore  $Q_1$  da una sorgente calda formata da un solo corpo esterno la cui temperatura è  $t_1$  e cede il calore  $Q_2$  a una sorgente fredda formata pure da un solo corpo esterno di temperatura  $t_2$  presenta un particolare interesse; supponiamo  $t_1 > t_2$ .

Quando un tale ciclo è compiuto da un corpo in senso diretto, si ottiene come risultato *il trasporto del calore ( $Q_2$ ) dal corpo esterno più caldo al corpo esterno più freddo e la trasformazione di una certa quantità di calore ( $q$ ) in lavoro effettuato dal corpo intermedio* (primo gruppo di trasformazioni).

Se il ciclo è percorso nel senso retrogrado, si ottiene come risultato *il trasporto del calore ( $Q_1$ ) dal corpo esterno più freddo al corpo esterno più caldo e la trasformazione in calore ( $q$ ) di una certa quantità di lavoro compiuto dalle forze esterne sul corpo intermedio* (secondo gruppo di trasformazioni).

Chiamiamo trasformazione il trasporto del calore da un corpo a un altro, così come il suo cambiamento in lavoro e inversamente. Quando il ciclo è reversibile, il primo così come il secondo gruppo di trasformazioni sono realizzate; ma se è irreversibile, è possibile un solo gruppo.

Tra i cicli reversibili, il ciclo di Carnot (Sadi Carnot, figlio del grande Carnot della Rivoluzione e zio del Presidente della Repubblica, morto in alcune ore, per un attacco di colera, il 24 agosto 1832, a 36 anni) ha un'importanza teorica e storica speciale.



Questo ciclo, rappresentato in fig. 147, si compone di due trasformazioni isoterme e di due adiabatiche. Prendiamo  $v$  e  $p$  come variabili indipendenti, e iniziamo il ciclo a partire dallo stato determinato dal punto A: siano allora  $v_1$  il volume,  $p_1$  la pressione e  $t_1$  la temperatura. Il corpo è circondato da una sorgente calda la cui temperatura è  $t_1$  e si dilata isotermicamente fino ad assumere il volume  $v_2$ , divenendo la sua pressione uguale a  $p_2$ . Questa trasformazione è rappresentata dall'isoterma AB. Dilatandosi, il corpo compie un lavoro che è misurato dalla superficie ABGE; inoltre, un certo lavoro  $r_1$  è compiuto all'interno del corpo, che è equivalente (poiché  $t = cost$ ) all'aumento  $U_2 - U_1$  dell'energia potenziale del corpo. Risulta evidente che la quantità di calore  $Q_1$ , ceduta dal corpo esterno che forma la sorgente calda, è

$$Q_1 = A \times area(ABGE) + U_2 - U_1$$

Il corpo si dilata allora adiabaticamente fino al volume  $v_2$ , mentre la sua pressione diviene uguale a  $p_3$ ; nello stesso tempo si effettua un lavoro esterno, uguale all'area BCHG, a spese dell'energia del corpo stesso, che diminuisce da  $U_2$  a  $U_3$ , potendo d'altra parte l'energia potenziale aumentare. Ciò dà

$$U_2 - U_3 = A \times area(BCHG)$$

o

$$0 = A \times area(BCHG) + U_3 - U_2$$

La temperatura del corpo scenda da  $t_1$  a  $t_2$ . Dopo il corpo è circondato da una sorgente fredda, la cui temperatura è  $t_2$ , e compresso fino a che il suo volume diventa  $v_4$  e la sua pressione  $p_4$ , questi valori essendo scelti in modo che, dal punto D dell'isoterma CD, che rappresenta questa trasformazione, passa l'adiabatica del punto A. Le forze esterne producono allora il lavoro DCHF; il quantile di calore, che è equivalente a questo lavoro, è in parte ( $Q_2$ ) ceduta alla sorgente fredda, in parte spesa per l'aumento  $U_4 - U_3$  dell'energia potenziale del corpo. Si ha quindi

$$Q_2 = A \times area(DCHF) + U_3 - U_4$$

Infine il corpo viene compresso adiabaticamente, fino a raggiungere lo stato  $v_1, p_1$ , e la temperatura torna uguale a  $t_1$ , mentre le forze esterne compiono il lavoro ADFE, che serve ad aumentare l'energia del corpo da  $U_4$  fino a  $U_1$ ; si ha di conseguenza

$$U_1 - U_4 = A \times area(ADFE)$$

o

$$0 = A \times area(ADFE) + U_4 - U_1$$

Sommando le prime due uguaglianze, così come le ultime due, per poi sottrarre, si ha:

$$Q_1 - Q_2 = A \times area(ABGE + BCHG - DCHF - ADFE) \quad (8.67)$$

$$Q_1 - Q_2 = A \times area(ABCD) = A\sigma \quad (8.68)$$

Consideriamo il caso particolare in cui il lavoro all'interno del corpo è nullo; l'energia del corpo rimane allora invariata, quando è sottoposto a una trasformazione isoterma. Si ha pertanto  $U_2 = U_1$ ,  $U_3 = U_4$  e otteniamo l'interessante uguaglianza

$$area(BCGH) = area(ADFE) \quad (8.69)$$

qualunque siano le due isoterme e le due adiabatiche. Si ha inoltre

$$Q_1 = A \times area(ABGE) \quad Q_2 = A \times area(DCHF)$$

e

$$Q_1 - Q_2 = Q_1 = A \times \text{area} [ABGE - DCHF] \quad (8.70)$$

si ha in questo caso

$$\sigma = ABCD = ABGE - DCHF$$

Calcoliamo il coefficiente economico del ciclo di Carnot per un gas perfetto, utilizzando alcune formule del volume I, che saranno nuovamente introdotte nel Capitolo seguente. Nell'espansione isoterma di un gas perfetto, il lavoro  $r$  è

$$r = RT \log \frac{v_2}{v_1} \quad (8.71)$$

dove  $R$  è la costante dell'equazione di stato  $pv = RT$  e  $T$  la temperatura assoluta. In una trasformazione adiabatica, si ha l'equazione  $tv^{k-1} = \text{cost}$ , che dà, per l'adiabatica AD (fig. 147), ponendo  $T_1 = t_1 + 273$ ,  $T_2 = t_2 + 273$

$$T_1 v_1^{k-1} = T_2 v_4^{k-1}$$

e per l'adiabatica BC

$$T_1 v_2^{k-1} = T_2 v_3^{k-1}$$

Queste due equazioni forniscono la significativa relazione

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{v_3}{v_4} \quad (8.72)$$

La formula (45,a) dà

$$Q_1 = Ar_1 = ART_1 \log \frac{v_2}{v_1} \quad e \quad Q_2 = Ar_2 = ART_2 \log \frac{v_2}{v_1}$$

Tenendo conto della (45,b), possiamo scrivere

$$Q_2 = ART_2 \log \frac{v_2}{v_1}$$

Introduciamo questi valori di  $Q_1, Q_2$  nell'espressione (44) di  $r$ ; otteniamo la seguente espressione del *coefficiente economico del ciclo* di Carnot per un gas perfetto:

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad (8.73)$$

Tale coefficiente è quindi *uguale al rapporto tra la differenza tra le temperature della sorgente calda e di quella fredda e la temperatura assoluta della sorgente calda*. Se il ciclo avviene tra vapore d'acqua bollente e ghiaccio fondente, si ha  $T_1 = 373$ ,  $T_2 = 273$  e

$$\eta = \frac{100}{373} = 0,268 \quad (8.74)$$

o approssimativamente

$$\eta = \frac{4}{15}$$

Dalla formula (46) si deducono ancora alcune conseguenze interessanti. La si può infatti scrivere nella forma seguente:

$$1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

o

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1}{T_2}$$

*La quantità di calore ceduta dalla sorgente calda e la quantità di calore ricevuta dalla sorgente fredda, nel ciclo di Carnot, stanno tra loro come le temperature assolute delle sorgenti.*

Possiamo anche scrivere:

$$\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} = 0$$

Cambiamo le notazioni; supponiamo che  $Q_1, Q_2$  indichino le quantità di calore fornite dalle due sorgenti di modo che  $Q_2$  rappresenti una grandezza negativa (uguale a  $-Q_2$  nella precedente notazione). L'equazione precedente assume allora la forma

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0 \quad (8.75)$$

Dal primo principio risulta che

$$Q_1 + Q_2 > 0 \quad (8.76)$$

dove  $Q_1 + Q_2$  indicano il calore totale ricevuto dal corpo in un ciclo e trasformato in lavoro meccanico; si ha, dalla (44,b)

$$Q_1 + Q_2 = A\sigma$$

Si vede quindi che *la somma delle quantità di calore ricevute nel ciclo reversibile di Carnot è equivalente al lavoro prodotto, e pertanto non è nullo, mentre la somma dei quozienti di queste quantità di calore per la temperatura assoluta della corrispondente sorgente, è uguale a zero.*

## 11. Il principio di Le Chatelier-Braun

Noi ci siamo occupati, in quanto finora detto, del primo principio della Termodinamica; passeremo ora allo studio più difficile del *secondo principio*. Vedremo che quest'ultimo permette non solo, come il primo, di scoprire nuove dipendenze regolari quantitative tra i fenomeni nei mezzi inanimati, ma anche di prevedere l'aspetto qualitativo di questi fenomeni. Una delle principali particolarità del secondo principio consiste nel fatto che determina il verso, nel quale avviene una trasformazione fisica nelle condizioni assegnate. Proveremo, nel prossimo paragrafo, a caratterizzare in modo più completo il secondo principio.

Come introduzione alle nostre ulteriori considerazioni, esamineremo dapprima il principio di Le Chatelier-Braun. Dà meno del secondo principio, poiché non insegna nulla sulle leggi quantitative dei fenomeni fisici; ma, ciò che ha in comune con il secondo principio è molto interessante; permette di indicare il verso, nel quale avviene una trasformazione fisica nelle condizioni date. Si potrebbe credere che il principio di Le Chatelier-Braun, posto a fianco del secondo principio che esprime molto di più, non abbia alcuna importanza; non è così. L'applicazione del secondo principio all'analisi dei fenomeni fisici mette in gioco conoscenze elevate e richiede una grande circospezione nelle deduzioni; queste ultime si presentano d'altronde sotto una forma matematica, che è lontana dall'essere maneggevole. Al contrario, il principio di Le Chatelier-Braun appare come una regola semplice, che è facile da ricordare, e, in particolare da quest'ultimo punto di vista, può rendere servizi inestimabili. Permette non solo di ricordare dipendenze regolari complesse tra i fenomeni, ma anche di orientarsi rapidamente in molti casi difficili e anche di prevedere fatti nuovi. Questo principio dovrebbe essere molto più conosciuto di quanto non lo sia e soprattutto, dovrebbe essere introdotto nell'insegnamento elementare, al posto del secondo principio che non si può rendere comodamente accessibile.

Il principio, di cui ci occuperemo, è stato posto dapprima parzialmente da Vant'Hoff nei suoi *Etudes de Dynamique chimique*; Le Chatelier (1884) lo ha per primo generalizzato, indicando le sue molteplici applicazioni e mostrando che faceva rientrare i fenomeni chimici reversibili nella classe dei fenomeni reciproci, alla quale G. Lippmann (1876) ha associato da parte sua i fenomeni elettrici reversibili (volume IV); Braun lo ha in seguito sottoposto (nel 1887 e più in dettaglio nel 1888) a uno studio approfondito e ha stabilito la sua necessità logica.

Sia un corpo o un sistema, che si trova in uno stato determinato. Se il corpo è soggetto a un'azione esterna, si producono, in questo corpo, cambiamenti, che si traducono in una variazione quantitativa di uno almeno dei parametri che determinano lo stato del sistema. Il principio di Le Chatelier-Braun indica in quale verso varia il parametro in questo, se aumenta o diminuisce. Questo principio si enuncia nel modo seguente: *Ogni azione esterna produce, in un corpo o in un sistema, un cambiamento, il cui verso è tale che la resistenza opposta dal corpo o dal sistema all'azione esterna aumenta.* Ma, per determinare in quale caso la resistenza è aumentata, bisogna già conoscere un altro fenomeno fisico, che può aver luogo nel corpo o nel sistema. Il principio considerato presuppone quindi sempre una relazione determinata tra i rispettivi versi di due trasformazioni, che possono avvenire nel corpo o nel sistema. Se una delle trasformazioni è nota, il principio indica *la necessità della seconda e il verso nel quale si produce.*

Si può ancora formulare altrimenti il principio di Le Chatelier-Braun. L'azione esterna si traduce nella variazione diretta di un certo parametro  $x$ , che determina lo stato del corpo o del sistema. *Nello stesso tempo, un altro parametro  $y$  varia, in un verso tale che la variazione del parametro  $x$ , cioè l'effetto diretto dell'azione esterna, diminuisce.* Il parametro  $x$  supporta, per così dire, direttamente l'azione esterna, ma il parametro  $y$  gli viene in aiuto.

La trasformazione (variazione del secondo parametro  $y$ ), che avviene nel corpo, aumenta quindi la capacità di resistenza del corpo contro l'azione esterna tendente a modificare il suo stato. Il corpo si difende, per così dire, dall'azione esterna e tende, in un certo senso, a indebolirla il più possibile. Si può anche dire che il corpo ha una tendenza a mantenere, per quanto può, il suo stato immutato, a mantenere la sua situazione attuale.

Se si attribuisce alla capacità di accomodamento di animali e piante il seguente significato, cioè che, sotto l'influenza di azioni esterne, si producono negli organismi dei cambiamenti che accrescono il potere che questi organismi possiedono di resistere a queste azioni esterne, si può considerare il principio di Le Chatelier-Braun come estensione alla sostanza inanimata della *facoltà di accomodamento*.

Mostreremo ora, su tutta una serie di esempi, come si applica il principio di Le Chatelier-Braun; sceglieremo questi esempi in tutte le parti della Fisica, sia in quelle che abbiamo già studiato sia in quelle che seguiranno. Esamineremo i primi esempi in modo più dettagliato; per gli altri bastano brevi indicazioni.

1. La pressione esterna che agisce su un corpo è bruscamente aumentata. Il parametro direttamente coinvolto è il volume  $v$  del corpo, per cui abbiamo  $x = v$ ; ma la diminuzione di  $v$  è accompagnata da una variazione della temperatura, e si ha  $y = t$ . In quale direzione avverrà quest'ultima variazione? Secondo il principio di Le Chatelier-Braun, la variazione di  $t$  deve aumentare il potere di resistenza del corpo contro l'azione esterna che tende a diminuirne il volume; deve quindi produrre da sé un aumento di volume. Da ciò segue immediatamente la seguente proposizione: un corpo, che si dilata quando riscaldato, deve essere riscaldato con un aumento della pressione, cioè con una diminuzione di volume; un corpo che si contrae quando viene riscaldato (l'acqua inferiore a  $4^\circ$ ) deve raffreddarsi mediante un aumento di pressione.

Questa proposizione sarà stabilita termodinamicamente in seguito, e la esamineremo allora anche dal punto di vista quantitativo, cioè calcoleremo l'entità della variazione della temperatura. Il principio di Le Chatelier-Braun risolve, come vedremo, senza alcun calcolo, la questione dal punto di vista puramente qualitativo. L'azione esterna contraria, altrimenti detta una diminuzione rapida della pressione, deve così produrre una variazione contraria della temperatura.

Si tratta, nell'esempio considerato di due trasformazioni fisiche; variazione del volume  $r$  per riscaldamento e variazione della temperatura  $t$  per aumento della pressione. Abbiamo supposto che la prima trasformazione avvenga, per il corpo dato, in un verso noto e abbiamo poi, con l'aiuto del principio di Le Chatelier-Braun, determinato il verso della seconda trasformazione. Inversamente, possiamo supporre noto il verso della seconda trasformazione e domandarci in quale verso si modifica il volume  $v$  per riscaldamento del corpo. Qui il riscaldamento svolge il

ruolo di azione esterna e la temperatura  $t$  è il parametro direttamente coinvolto; si ha  $x = t$ . Il secondo parametro  $y = v$  deve variare in un verso tale che  $x = t$  sia diminuito; cioè, quando un corpo si scalda (o si raffredda) con un aumento di pressione, deve dilatarsi (o contrarsi), quando si scalda.

2. L'estensione di un'asta o di un filo offre un esempio analogo. La causa esterna è in realtà l'aumento dello sforzo di trazione; il parametro  $x$  direttamente coinvolto è la lunghezza  $l$  del filo e il secondo parametro  $y$  è ancora la temperatura  $t$ . Come in precedenza, il principio indica che se un filo si allunga per riscaldamento, deve raffreddarsi in una estensione; se, al contrario, si accorcia per riscaldamento (caucciù stirato), deve riscaldarsi in una estensione. Questa conclusione, come quella precedente e tutte quelle che seguono, può pure prendere la forma reciproca.

3. Sia dato un sistema, formato da una sostanza sotto due stati differenti, essendo la nozione di stato preso nel senso elementare e stretto del termine. Tale il caso per i due stati solido e liquido (ghiaccio e acqua), solido e gassoso (ghiaccio e vapore acqueo), liquido e gassoso (acqua e vapore acqueo), o quando si tratta di due trasformazioni allotropiche di una stessa sostanza (zolfo prismatico e ottaedrico). Vedremo più avanti che le due parti di un tale sistema si chiamano *fasi* e il sistema stesso *bifase*. Chiamiamo seconda fase quella nella quale si trasforma l'altra (la prima) per innalzamento di temperatura. Il sistema bifase, nelle circostanze considerate (pressione  $p$ ), può esistere solo alla temperatura  $t$  di trasformazione. Quando la pressione  $p$  è assegnata, la temperatura  $t$  di trasformazione si stabilisce di per sé (ghiaccio-acqua); quando la temperatura è data, la pressione corrispondente  $p$  si stabilisce di per sé (acqua-vapore saturo). Il rapporto  $\mu$  tra il peso della sostanza nella seconda fase e il peso nella prima costituisce uno dei parametri determinanti lo stato del sistema.

Supponiamo ora che il sistema riceva dall'esterno una certa quantità di calore  $Q$ , con la pressione costante. Il parametro direttamente coinvolto è la temperatura ( $x = t$ ). Ma subito avviene un aumento di  $\mu$ , cioè una parte della prima fase passa nella seconda, e questo passaggio è sempre accompagnato da un assorbimento di calore. Il calore latente di trasformazione di uno stato in un altro (fusione, vaporizzazione, trasformazione allotropica) è speso nel lavoro interno. Si ha quindi  $y = \mu$  e possiamo dire che il calore latente, che fa passare la prima fase nella seconda, deve sempre essere una grandezza positiva.

4. È esattamente lo stesso con un corpo parzialmente dissociato, per esempio del vapore di iodio, che si dissocia parzialmente secondo la formula  $I^2 = I + I$ , o di  $CO^2Ca$ , che si dissocia parzialmente in  $CaO$  e  $CO^2$ . Qualsiasi apporto di calore aumenta la dissociazione, che è correlata all'assorbimento di calore latente.

5. Consideriamo un sistema chimico in equilibrio stabile. Qualsiasi riscaldamento sposta l'equilibrio nella direzione in cui avviene la reazione chimica con l'assorbimento di calore. L'aumento della temperatura favorisce quindi le reazioni endotermiche. Così l'ozono, l'acetilene e il cianogeno si formano facilmente a temperature molto elevate, mentre altre sostanze, la cui formazione avviene esotermicamente, si scompongono, ad esempio il monossido di carbonio ( $2CO = C + CO^2$ ).

6. Supponiamo che uno dei sistemi bifase sopra considerati sia soggetto ad un aumento di pressione. In quale direzione varierà la grandezza  $\mu$ , cioè avverrà il passaggio da una fase all'altra? Considerando il nostro principio come esprime la capacità di accomodamento della materia, troviamo subito la risposta. La fase, che deve formarsi a partire dall'altra, è quella con il volume specifico minore. Quando la seconda fase ha, come è il caso generale, il volume maggiore, si produce, per aumento della pressione, una trasformazione della seconda fase nella prima. Questa trasformazione è legata ad un rilascio di calore e, in tali sistemi, ad una maggiore pressione esterna deve corrispondere una maggiore temperatura di equilibrio. Ma quando la seconda fase ha il volume specificato più piccolo, come avviene nel sistema acqua-ghiaccio o nel caso della trasformazione di  $AzO^3AzH^4$  a circa  $82,5^\circ$  (vedi più avanti), deve prodursi, mediante aumento

della pressione, un passaggio dalla prima fase alla seconda; contemporaneamente si verifica un consumo di calore e la temperatura del nuovo stato di equilibrio deve essere inferiore a quella del primo stato.

7. Analogamente, nella dissociazione, un aumento della pressione deve agire sul grado di dissociazione, in un verso tale che il corpo che si forma possiede il volume specifico inferiore. Quando la dissociazione non è accompagnata da un cambiamento di volume, come nel caso di  $2HI = I^2 + H^2$  per esempio, la variazione di pressione non influisce sul grado di dissociazione.

8. Quando un sistema chimica è compresso a temperatura costante, l'equilibrio si sposta nel verso in cui la reazione chimica è legata a una diminuzione di volume.

9. Si introduce, in un liquido puro, un corpo solubile, ad esempio un sale. Come varia la temperatura? Il principio di Le Chatelier-Braun indica che il verso della variazione di temperatura deve essere tale da opporsi il più possibile allo scioglimento; vi sarà quindi raffreddamento.

10. Un corpo solubile è introdotto in un sistema bifase solido-liquido, ad esempio un sale in una miscela di acqua e ghiaccio. In quale verso, mantenendo la temperatura costante, si sposta l'equilibrio del sistema, cioè avviene il passaggio da una fase all'altra? Il principio di Le Chatelier-Braun risponde: in un verso tale che la concentrazione della soluzione che si forma sia la più piccola possibile. Ciò corrisponde evidentemente all'aumento della fase liquida; una parte della fase solida fonde.

11. Un sale è introdotto in un liquido a contatto con il suo vapore. Per lo stesso motivo del caso precedente, essendo la temperatura mantenuta costante, una parte del vapore di condensa. La tensione del vapore di una soluzione deve essere inferiore a quella del vapore del liquido puro.

12. Una soluzione satura, contenente un eccesso della sostanza disciolta, viene riscaldata. Si produrrà una nuova soluzione o la separazione di una parte della sostanza disciolta? Possiamo rispondere che la trasformazione accompagnata da un assorbimento di calore che si deve produrre; da cui la conclusione immediata: un innalzamento di temperatura fa crescere la solubilità di una sostanza, quando la soluzione è accompagnata da un raffreddamento e la fa decrescere, quando la soluzione è accompagnata da un riscaldamento. Inversamente, quando la solubilità aumenta con la temperatura, la soluzione è accompagnata da un raffreddamento: se, al contrario, la solubilità diminuisce quando la temperatura cresce ( $SO^4Fe + 7H^2O$ ) tra  $98^\circ$  e  $156^\circ$ ,  $3SO^4Cd + 8H^2O$  al di sotto di  $68^\circ$ ,  $SO^4Mn$  al di sotto di  $57^\circ$ ) la soluzione è accompagnata da un riscaldamento.

13. Una soluzione satura, contenente un eccesso della sostanza disciolta, è sottoposta a un aumento di pressione. Si ha una nuova soluzione, se essa è legata a una diminuzione di volume, e, al contrario, si ha una separazione parziale della sostanza disciolta, quando la soluzione è legata a un aumento di volume.

14. L'area della superficie di un liquido è aumentata: in quale verso varia la sua temperatura? In quello che corrisponde a un aumento della tensione superficiale. Siccome la tensione superficiale diminuisce sempre per riscaldamento, la temperatura del liquido deve abbassarsi, quando si aumenta l'area della superficie di questo liquido.

15. Si possono trarre dal campo dei fenomeni elettrici e magnetici quantità di esempi di applicazione del principio di Le Chatelier-Braun; ci accontenteremo di citarne alcuni.

Un elemento di pila è riscaldato; in quale verso varia la forza elettromotrice? Essa cresce, quando l'elemento si raffredda durante il passaggio di corrente e diminuisce quando si riscalda.

Un elemento di pila è sottoposto all'aumento di pressione; in quale verso varia la forza elettromotrice? Essa cresce, se le reazioni chimiche avvengono durante il passaggio di corrente nell'elemento, sono accompagnate da una diminuzione di volume; essa si abbassa, se queste reazioni sono legate a un aumento di volume.

Una corrente elettrica passa attraverso una saldatura; come varia la temperatura della saldatura, a parte il normale riscaldamento dovuto alla corrente (cioè l'effetto Joule)? La variazione della temperatura della saldatura ha un verso tale che la corrente elettrica che essa produce si oppone alla corrente iniziale data (fenomeno di Peltier).



Quando si fa passare, attraverso uno stretto canale o attraverso una parete, un liquido che si trova in un circuito chiuso, in questo circuito nasce una corrente elettrica, il cui verso è tale che il fenomeno di endosmosi elettrica che esso provoca tende a scacciare il liquido nel verso opposto a quello del suo movimento.

I fenomeni di polarizzazione elettrolitica, piezoelettricità, piroelettricità, induzione, le relazioni tra la deformazione meccanica e il magnetismo, ecc. forniscono altri esempi che avremo occasione di considerare nel volume IV.

Aggiungeremo alcune indicazioni sulla scoperta del principio che stiamo attualmente valutando e al quale, in Francia, diamo il nome del solo Le Chatelier. Gli esperimenti di Berthelot sull'elettrificazione, di H. Sainte-Claire Deville sulla riduzione degli ossidi avevano mostrato, per quanto riguarda l'azione della massa, una relazione molto chiara tra il verso della reazione e quello della variazione della massa. Van t'Hoff aveva fatto un'analoga osservazione, riguardo alle variazioni di temperatura, ed formulato ciò che aveva chiamato il principio dell'equilibrio mobile, che è solo l'estensione, ai fenomeni di dissociazione, di un'osservazione di Lavoisier e Laplace relativa alle variazioni di stato fisico. Ma il suo enunciato era incompleto e parzialmente inesatto; aveva solo considerato i fenomeni chimici propriamente detti, lasciando da parte la soluzione, e aveva trascurato di definire le condizioni di concentrazione in cui dovevano essere misurati i calori di reazione. Ora, questi calori di reazione variano considerevolmente e possono anche cambiare segno a seconda delle condizioni dell'esperimento. Infine, aveva erroneamente specificato che questi calori dovevano essere misurati a volume costante, quando, in realtà, dovrebbero essere a pressione costante. Le Chatelier (1884) ha mostrato che queste osservazioni rappresentano solo casi particolari di una legge molto più generale e assolutamente rigorosa che governa tutti i fenomeni di dissociazione. Si può enunciare come segue: *Qualsiasi trasformazione infinitamente piccola di un sistema in equilibrio chimico, prodotta dalla variazione di uno solo dei fattori di equilibrio, avviene in un verso tale che essa tende a produrre una variazione nel verso opposto del fattore considerato.* Le Chatelier divide i fattori di equilibrio in due gruppi: fattori esterni, temperatura, pressione, forza elettromotrice e fattori interni, condensazione e stato di ciascuno dei corpi in reazione. Un aumento della temperatura produce una reazione con assorbimento di calore, che di conseguenza fa abbassare la temperatura del sistema. Un aumento di pressione produce una reazione con assorbimento di lavoro meccanico o diminuzione di volume, cioè che tende a far abbassare la pressione, ecc. Si vede, dall'enunciato, che la quantità di calore, di lavoro deve essere misurata a tensioni fissate e in una trasformazione infinitamente piccola che si effettua a partire dallo stato effettivo di equilibrio.

L'applicazione di questa legge ai fenomeni di soluzione ha portato Le Chatelier a riconoscere questo fatto, per nulla supposto, che la variazione di solubilità di un sale dipende solo dal segno del suo calore di soluzione. Quest'ultimo deve, secondo il precedente enunciato, essere misurato durante la trasformazione infinitamente piccola. Quindi è il calore di soluzione in un liquido infinitamente vicino alla saturazione, misurato alla temperatura considerata e a pressione costante.

L'esattezza di questa legge è stata contestata basandosi sulle esperienze relative al butirrato e all'isobutirrato di calce; ma Le Chatelier ha mostrato che le misure calorimetriche invocate erano inesatte e, portando le misure fino a 100°, ha mostrato che i cambiamenti di segno nella variazione della solubilità di questi sali danno una nuova verifica della legge in questione.

Si è, per contro, opposto a Le Chatelier come precedente un'osservazione di Pauchon sulla solubilità del solfato di sodio. Questo scienziato aveva mostrato che il segno della variazione di solubilità di questo sale sotto i suoi due stati dipendeva dal segno del calore di soluzione. Ma questa conclusione era stata dedotta da valori particolari della tensione di vapore di soluzioni del sale; essa non aveva quindi alcun carattere di generalità, e anche le formule impiegate sembravano indicare che non fosse esatta in tutti i casi.

Le Chatelier ha stabilito sperimentalmente che lo stesso principio era ancora verificato nella

soluzione reciproca dei liquidi, in particolare in quella della nicotina e dell'acqua.

Infine Le Chatelier e Mallard ne hanno dato applicazioni non meno conclusive, nel corso delle loro esperienze sulle trasformazioni dimorfiche dello ioduro d'argento, della boracite o sulla dissociazione dell'acido carbonico nella combustione degli esplosivi gassosi. Nell'uno e nell'altro caso, l'effetto di un aumento di pressione e di temperatura è ben quello previsto dalla legge enunciata.

Le Chatelier da solo o in collaborazione con G. Mouret (1891) è giunto a dedurre il principio attuale della termodinamica, seguendo in particolare un metodo di Gibbs di cui parleremo in seguito. Nello stesso periodo, è giunto a una dimostrazione ancora più semplice, che allinea il termine calorico dell'enunciato di Carnot del suo principio:

*Dappertutto dove è possibile avere il ristabilimento dell'equilibrio..., vi può essere produzione di potenza motrice... Inversamente, dappertutto dove si può consumare questa potenza, è possibile che si verifichi una rottura dell'equilibrio... (Réflexions sur la puissance motrice de feu, p.p 7 e 9).*

Si deve sottintendere che il sistema è isolato, cioè che non comunica con l'esterno se non mediante la mediazione di organi che non possono trattenere la potenza motrice che trasmettono; tali sarebbero un albero di trasmissione, un circuito elettrico chiuso. La potenza motrice è ciò che si chiama ancora con Lord Kelvin, l'*energia utilizzabile*; è energia di cui possiamo disporre sotto una forma (calore, elettricità, lavoro, energia chimica) e a una tensione (temperatura, pressione, forza elettromotrice) qualunque. Il reciproco del principio afferma che, per allontanare un sistema dalla sua posizione di equilibrio, serve che, simultaneamente, un secondo sistema si avvicini alla sua. Infine, nel caso limite in cui il corpo in equilibrio si sposta senza cessare di essere in equilibrio, non vi è spesa, né produzione di potenza motrice. Considerazioni analoghe si presentano nella memoria che F. Braun ha pubblicato nel 1888.

Il celebre principio enunciato nel 1884 da Le Chatelier non è la sola forma che il suo autore, e poi altri fisico, in particolare Gouy, hanno dato alle leggi dello spostamento dall'equilibrio. In un lavoro molto interessante, Raveau (1909) si è proposto di mostrare con quale facilità osservazioni evidenti, che segnaleremo in seguito, su fenomeni molto semplici dove intervengono collegamenti amovibili, portano a relazioni di cui basta affermare la generalità per ritrovare diverse forme note del principio di Le Chatelier; egli ha esaminato, in particolare, i due casi seguenti: lo spostamento dell'equilibrio a temperatura costante, con variazione di volume e (in generale) di pressione; lo spostamento dell'equilibrio a pressione costante, con messa in gioco di calore e (in generale) variazione di temperatura; più generalmente, ha stabilito una disuguaglianza, già data da Gibbs, che permette di ritrovare, completandoli, tutti gli enunciati già noti, e di evidenziare quali sono i parametri  $x, y$  di cui si deve considerare la variazione simultanea. Ehrenfest (1909) ha pure dato una dimostrazione molto generale, ma supponendo noto il secondo principio della Termodinamica. Le Chatelier ha recentemente fatto osservare che i diversi modi di esporre i principi essenziali della Termodinamica possono essere molto diversi quanto alla forma, come spiegheremo nel paragrafo successivo, ma sono identici nella sostanza. Qui, si tratta solo di trovare un enunciato che, dal punto di vista filosofico, sia più o meno soddisfacente; il principio di Le Chatelier-Braun presenta applicazioni così numerose e importanti, che è preferibile studiare la forma che permetterà di introdurla il più rapidamente possibile nell'insegnamento elementare.

## 12. Osservazioni generali sul secondo principio della Termodinamica

La parte dello studio dell'energia termica, che è dedicata al secondo principio della Termodinamica, si distingue in un modo molto particolare per le impostazioni teoriche adottate in tutti gli altri settori della Fisica, sia per il suo carattere generale che per il metodo seguito per dargli una forma scientifica. All'inizio, vi è una fonte di difficoltà del tutto eccezionale. Quando si

affronta lo studio del secondo principio, ci si aspetta di trovare, in questo capitolo della Fisica, all'incirca gli stessi metodi di ricerca con i quali si è familiarizzato negli altri campi della filosofia naturale. Invece di questo, si incontrano proposizioni enunciate in modo assiomatico o anche semplicemente espresse in forma analitica, numerose generalizzazioni stabilite con una logica lontana dall'apparire assoluta, che tuttavia non sono dimostrate rigorosamente e non sembrano più o meno verificate se non per la considerazione di alcuni esempi particolari.

Le difficoltà diventano ancora maggiori, quando si rivolge ad autori diversi. Ci si trova allora in presenza di metodi scientifici più dissimili e una certa concordanza appare solo nelle equazioni finali. Si constata soprattutto che le proposizioni assiomatiche fondamentali sono enunciate in modi così diversi che è a mala pena possibile riconoscere tra loro una parentela anche solo lontana, e con i punti di partenza cambia l'intera costruzione dell'edificio scientifico.

Cercheremo allora di facilitare il lettore, facendo dapprima risaltare il carattere speciale dello studio del secondo principio e le ragioni per le quali le proposizioni assiomatiche fondamentali possono essere espresse in modi così diversi, perché questo capitolo può e deve essere costruito in un modo del tutto diverso da quello adottato nelle altre parti della Fisica teorica.

Per stabilire una teoria, nelle altre parti della Fisica, si impiegano i due metodi seguenti:

1. L'osservazione o la sperimentazione hanno dato una certa legge rigorosa o anche solo esatta in modo approssimato, che serve da avvio del ragionamento. Da questa legge derivano, per via deduttiva, conseguenze che sono, nella misura possibile, verificate dall'esperienza.

2. Un'ipotesi è costruita in base alla causa o alla caratteristica generale di un gruppo di fenomeni; si ricavano da tale ipotesi, come sopra, conseguenze da verificare sperimentalmente.

Ciò che vi è di comune in questi due metodi di costruzione scientifica, è che il punto di partenza è formato da una proposizione chiaramente espressa e considerata, almeno inizialmente, come vera; la chiameremo la proposizione A. Questa è il centro della teoria che si vuole introdurre; se ne deducono, seguendo differenti direzioni, conseguenze che portano a proposizioni più particolari  $B_1, B_2, B_3, \dots$ , ecc. Ognuna di esse può, a sua volta, dallo studio approfondito di certe questioni o da una maggiore particolarizzazione, portare a numerose proposizioni del tutto speciali  $C_1, C_2, C_3, \dots$ , ecc. Così un poco alla volta nasce un capitolo della Fisica teorica, dove si scompone la sostanza e nello stesso tempo si accresce il contorno dell'edificio scientifico con le sue innumerevoli ramificazioni. Il punto di partenza A rimane invariato, poiché se cambiasse l'intera costruzione scientifica crollerebbe. Si potrebbe, per impiegare un termine immaginario, chiamare centrifugo questo metodo di formazione della Fisica teorica; partendo da un centro, la dottrina scientifica si estende in tutte le direzioni, e il metodo seguito è puramente deduttivo, discendendo sempre dal generale al particolare.

*La teoria che si basa sui due principi della termodinamica ha un carattere del tutto diverso.*

Va notato in primo luogo che non si tratta qui, come in tutti gli altri campi della Fisica, di un gruppo più o meno ristretto di fenomeni fisici, ma dell'insieme di tutte le trasformazioni fisiche che avvengono nella parte del mondo esterno accessibile alla nostra osservazione.

La considerazione di tutte le trasformazioni nel loro insieme ha dapprima risvegliato l'idea che esiste una legge generale, che governa tutti i fenomeni fisici e determina il loro aspetto puramente *quantitativo*. Il primo principio della Termodinamica, nella sua forma più generale, che è il principio della conservazione dell'energia, appare come l'espressione chiara, definitiva e completa di questa legge.

Ma lo studio ulteriore dei fatti naturali e delle concezioni degli scienziati, in particolare quelle di Sadi Carnot (1824), che furono poi sviluppate (intorno al 1855) da Clausius e W. Thomson (Lord Kelvin), fece nascere la convinzione che l'insieme di tutti i fenomeni fisici è regolato da una seconda legge, che definisce soprattutto l'aspetto qualitativo dei fenomeni, cioè il verso in cui scorrono. *C'è indiscutibilmente una legge universale A che abbraccia tutto*, che determina in quale verso è possibile il corso delle trasformazioni fisiche e in quale non lo è. La questione è quindi soprattutto trovare questa legge centrale, quindi dedurne, per via deduttiva ordinaria,

tutte le conseguenze e sviluppare così un nuovo campo teorico nella Fisica. Come in precedenza, dalla legge  $A$  deriverà allora una serie di leggi molto generali  $B_1, B_2, B_3, \dots$ , da queste delle leggi particolari  $C_1, C_2, C_3, \dots$ , da queste ultime leggi ancora più speciali  $D_1, D_2, D_3, \dots$ , ecc.

Ma, noi conosciamo solo l'esistenza della legge  $A$ , costituendo l'affermazione di questa esistenza uno delle più profonde e grandi idee scientifiche, forse la più profonda e più grande, e possiamo ancora esprimere solo la speranza che la genialità umana sarà in grado di coglierne la forma.

Allo stato attuale, possiamo ammettere che l'essenza stessa della proposizione  $A$  non è ancora del tutto nota, che non si è ancora giunti a formulare chiaramente ciò che è centrale o assolutamente fondamentale nel secondo principio; è estremamente probabile che tale sia la realtà attuale. Per parlare in modo più rigoroso, siamo sempre alla ricerca della proposizione  $A$ , e non possiamo assicurare con certezza che sarà mai trovata, che anche la sua completa comprensione sia alla portata della mente umana. Potrebbe essere in particolare che l'essenza del secondo principio sia legata a proprietà del mondo intero che vanno oltre i limiti di ciò che ci è accessibile.

Il problema scientifico davanti a noi consiste dunque nell'avvicinarsi il più possibile alla proposizione  $A$  e a scoprire il dominio più ampio a cui essa si riferisce effettivamente; questo dominio, dipendente da  $A$ , comporta innumerevoli estensioni. All'interno di questa regione si trovano le proposizioni molto generali  $B$ , le proposizioni più particolari  $C$ , quelle ancora più speciali  $D$ , e così via. Ognuna di esse è il punto di partenza di un insieme teorico molto ramificato, che possiede tanto maggiore estensione quanto la proposizione che si considera si trova più vicina alla proposizione  $A$ . Se una di queste proposizioni è trovata, lo sviluppo del dominio che gli corrisponde si compie per via deduttiva, cioè con il metodo che abbiamo chiamato centrifugo.

Siccome la proposizione  $A$  non è nota, la parte della Termodinamica che ci occupa ha dovuto storicamente svilupparsi nel modo seguente. La considerazione di un gruppo determinato, strettamente delimitato, di fenomeni fisici ha portato a concludere l'esistenza di una certa proposizione, riferentesi unicamente a questo gruppo. Questa proposizione non è stata stabilita, ma prevista e formulata in modo assiomatico. Confrontando le conseguenze che ne derivano, cioè l'intero campo scientifico che ne dipende, con i risultati delle osservazioni, si è potuto dimostrare che la proposizione era certamente esatta. Supponiamo che questa sia la proposizione  $E_1$ . Dalla considerazione di un altro gruppo di fenomeni è stata ricavata allo stesso modo una proposizione  $E_2$ ; poi forse una proposizione  $E_3$ , ecc. Guidati da certe analogie, si è allora visto che tutte le proposizioni  $E$  erano contenute in un'altra più generale  $D_1$ . Non si può parlare di una deduzione della proposizione  $D_1$  dalle proposizioni  $E$ ; tutt'al più il passaggio dalle proposizioni  $E$  alla  $D_1$  può essere reso più o meno plausibile da idee induttive di natura generale. Ben inteso, tutte le proposizioni  $E$  già note e i settori che ne dipendono devono risultare dalla proposizione  $D_1$ . La proposizione  $D_1$  è espressa in forma assiomatica. Ma, oltre alle proposizioni note  $E_1, E_2, E_3$ , ecc., ne deriva ancora una serie di nuove  $E_p, E_q, E_r, \dots$ , che originano prolungamenti corrispondenti di settore. Se si studia a fondo tutto il settore abbracciato dalla proposizione  $D_1$ , che contiene i settori desunti in precedenza, derivanti proposizioni  $E_1, E_2, E_3, \dots$ , si può, per confronto con i risultati delle osservazioni, arrivare alla conclusione che la proposizione  $D_1$  deve essere considerata come certamente esatta.

Altre proposizioni  $D_2, D_3, \dots$  possono essere trovate allo stesso modo. Tutte queste proposizioni possono essere comprese in una proposizione più generale  $C_1$ , che tuttavia non può essere dimostrata, ma deve essere immaginata e enunciata assiomaticamente. Questa proposizione abbraccia, oltre al dominio scientifico già studiato, ancora un nuovo dominio esteso, il cui studio porta a riconoscere l'esattezza assoluta della proposizione  $C_1$ .

Il resto del cammino si scopre ora. Dalle proposizioni  $C_1, C_2, \dots$ , si riesce a giungere a proposizioni molto generali  $B_1, B_2, B_3, \dots$ , che, tutte insieme, o anche ognuna in particolare, abbracciano il dominio completo dei fenomeni fisici. Se, come è questo il caso, ognuna delle proposizioni  $B$  si applica a tutti i fenomeni fisici, queste proposizioni non possono essere indipendenti. Esse

sono solo espressioni differenti di una stessa verità assiomatica; in termini immaginari, esse rappresentano aspetti diversi della proposizione A, se anche una tra di esse non è completamente identica a questa proposizione A.

Si vede chiaramente, da quanto esposto, che la teoria fondata sul secondo principio della Termodinamica presenta un carattere diverso rispetto alle altre parti della Fisica teorica. Il suo campo si è sviluppato non per via puramente deduttiva ma, attraverso il dibattito, in un modo sempre induttivo. La tendenza costante a seguire una direzione verso un centro ignoto, cioè una tendenza centripeta e non centrifuga, è evidente. La verità è che ogni passo nella direzione del centro ha aperto nuovi campi periferici, che sono stati studiati con il metodo ordinario, centrifugo per così dire.

Forse queste osservazioni generali aiuteranno i lettori a superare le difficoltà a cui alludevamo all'inizio.

Dobbiamo ancora parlare di un punto molto importante, la cui omissione potrebbe spiegare molti errori.

Come si è detto, il secondo principio della Termodinamica è solitamente rappresentato da una serie di proposizioni  $B_1, B_2, B_3, \dots$ , ciascuna delle quali deve essere considerata come un modo di formulare il secondo principio. Ognuna di queste proposte può attualmente essere assunta come punto di partenza o come base per tutta la teoria.

Possiamo davvero accontentarci di una sola di queste proposizioni, cioè, possiamo costruire l'intero edificio della Termodinamica, lasciando da parte il primo principio, su una singola proposizione assiomatica per qualsiasi fenomeno particolare, aggiungervi ancora un'altra proposizione ausiliaria, introdotta anch'essa assiomaticamente? Daremo una risposta categorica a questa domanda: *il secondo principio, in quanto si applica a tutte le trasformazioni fisiche, si può esprimere con un'unica proposizione assiomaticamente*. Qualunque sua, tra i diversi modi possibili o proposti di enunciare questo principio, qualunque si scelga, il significato della proposizione sarà sempre che, durante la trasformazione fisica, una certa grandezza o rimane invariata, o varia in un verso determinato (per esempio, aumenta), ma che in certe condizioni questa grandezza non può variare nel verso opposto (diminuire, ad esempio). Due casi sono quindi possibili: uno stato statico, per così dire, quando la grandezza non varia, e uno stato dinamico, quando essa varia in un verso determinato. Ma abbiamo visto che esistono trasformazioni reversibili e irreversibili. È evidente che, per le trasformazioni reversibili, il caso statico è il solo possibile, poiché se la grandezza, in una trasformazione reversibile, varia nel solo verso possibile, essa varierà nella trasformazione inversa (che è pure supposta possibile) nel verso contrario, la qual cosa non è ammissibile. Nelle trasformazioni irreversibili, dove l'inversione è impossibile, questo modo di ragionare non è corretto, e la questione rimane tuttavia sapere se, in tali trasformazioni, la grandezza deve sempre variare o, al contrario, può solo variare.

La risposta a questa domanda particolare, allo stato attuale delle conoscenze riguardanti il secondo principio, non può essere trovata in uno dei modi di formularla. Quando, di conseguenza, si dice sempre che, in una trasformazione irreversibile, il caso dinamico è il solo possibile, cioè che la grandezza deve variare, questa è una nuova proposizione, che completa il secondo principio.

*Si tratta quindi di una proposizione principale e di una proposizione complementare indipendente*. L'esattezza dell'una così come dell'altra deve essere verificata dall'esperienza.

### **13. I lavori di Carnot e di Clausius sul secondo principio della Termodinamica**

Consideriamo ora, nel loro ordine storico, i lavori fondamentali che hanno portato alla conoscenza del secondo principio. Ci limiteremo ai più importanti, senza cercare di esaurire la complessa e molto vasta questione del significato reale del secondo principio.

Considerando il calore come un agente indistruttibile e studiando le condizioni nelle quali una fonte di calore può dare del lavoro (nelle macchine a vapore, per esempio). Carnot è giunto alla conclusione che il calore può produrre calore solo quando passa da un corpo caldo a uno freddo, in altre parole quando cade da una certa temperatura a una inferiore. L'analogia con le circostanze nelle quali l'acqua può fornire lavoro, cioè cadendo da un certo livello a uno più basso, l'ha portato a considerare la caduta del calore come l'origine del lavoro. Il calore  $Q$ , tolto alla sorgente calda e trasmesso integralmente alla sorgente fredda, fornisce nella sua caduta, secondo Carnot, un lavoro  $r$ . Il rapporto

$$\eta = \frac{r}{Q} \quad (8.77)$$

rappresenta il coefficiente economico del ciclo, durante il quale il corpo prende la quantità di calore  $Q$  dalla sorgente calda, cede la stessa quantità  $Q$  alla sorgente fredda e compie il lavoro  $r$ . Nella trasformazione inversa, il calore  $Q$  è innalzato dalla temperatura  $t_1$  al livello  $t_2$ , ciò che richiede un lavoro  $r$ , fornito dalle forze esterne. Partendo dalle nozioni precedenti, Carnot ha dimostrato il seguente teorema:

**TEOREMA DI CARNOT.** *Il coefficiente economico di un ciclo reversibile compiuto tra una sorgente calda e una fredda, altrimenti detto il rapporto tra il lavoro  $r$  e il calore trasmesso dalla sorgente calda alla fredda, è indipendente dalla natura, cioè dalla sostanza del corpo, che percorre il ciclo.* Ciò significa che quando corpi  $P$  e  $P'$  percorrono lo stesso ciclo e quando le quantità di calore trasmesse  $Q$  sono le stesse per tutti i due corpi, le quantità di lavoro ottenute  $r, r'$  devono essere identiche. Carnot ha dimostrato questo teorema usando il principio dell'impossibilità di un *perpetuum mobile*, cioè di un guadagno di lavoro tratto dal nulla, senza che vi sia variazione di qualche cosa. La correttezza di questo principio è stata a lungo in dubbio, prima della comparsa della dottrina dell'energia e della sua conservazione. La dimostrazione data dallo stesso Carnot è la seguente. Supponiamo che si abbia  $r > r'$  e percorriamo il ciclo nel verso diretto con il corpo  $P$ , nel verso contrario con il corpo  $P'$ . Il risultato è il seguente: i corpi  $P$  e  $P'$  tornano entrambi al loro stato iniziale; il calore  $Q$  passa dalla sorgente calda alla sorgente fredda e inversamente, di modo che non si produce più alcun cambiamento in questi ultimi. Inoltre, nella prima trasformazione, si recupera il lavoro  $r$ ; nella seconda, si spende il lavoro  $r'$ . Il risultato finale è il guadagno di lavoro  $r - r'$  tratto dal nulla, ciò che è impossibile. Si dimostrerà anche che il caso in cui  $r < r'$  è impossibile e che, di conseguenza, si deve avere  $r = r'$ .

Questa dimostrazione si basa su una nozione errata della natura stessa della trasformazione ciclica. Sappiamo che il calore sottratto alla sorgente calda non passa interamente alla sorgente fredda, ma che una parte di questo calore costituisce l'origine del lavoro  $r$ . L'esattezza del teorema stesso rimane quindi dubbia. Il grande merito di Carnot è però di aver indicato che la possibilità di ottenere lavoro a scapito di una disponibilità di calore è subordinata al passaggio del calore da un corpo caldo a un corpo freddo. L'opera di Carnot fu pubblicata nel 1824; si intitola *Riflessioni sulla potenza motrice del fuoco*. Per un quarto di secolo rimase pressoché sconosciuto; Soul Clapeyron (1834) ha sviluppato, durante questo periodo, le idee di Carnot rendendole più comprensibili introducendo il metodo di rappresentazione grafica delle trasformazioni. Clausius e W. Thomson (Lord Kelvin), modificando le idee di Carnot, hanno dato quasi simultaneamente (1850) una solida base a ciò che oggi designiamo sotto il nome di secondo principio della Termodinamica.

Quando venne in essere la nuova dottrina, che il calore è una specie di movimento, e divenne evidente che il calore viene speso per produrre lavoro, si poneva il problema di riconoscere, tra i risultati della ricerca di Carnot, quelli che potevano sussistere ed essere espressi nel nuovo linguaggio. Clausius ha trovato che il teorema di Carnot è effettivamente esatto, purché si intenda per coefficiente economico il rapporto tra il lavoro, o il calore utilmente speso  $q = Q_1 - Q_2$  che gli è equivalente, e il calore totale sottratto alla sorgente calda. La dimostrazione del teorema così modificato non può, tuttavia, basarsi sul principio dell'impossibilità di un *perpetuum mobile*;

essa deve fondarsi su un altro principio, che costituisce il famoso postulato di Clausius e che si può considerare come una espressione, un poco specializzata nella sua applicazione ad un caso particolare, del secondo principio della Termodinamica. Mostriamo più avanti come generalizzare questo postulato.

POSTULATO DI CLAUSIUS (1850). *Il calore non può da sé trasportarsi da un corpo freddo a un corpo caldo.*

Il termine da sé non dà al postulato un significato molto chiaro, più facilmente comprensibile, quando lo si formula come segue: *Il passaggio del calore da un corpo freddo a un corpo caldo non può mai essere il risultato unico di una combinazione qualunque di trasformazioni, che si effettuano nelle sostanze inanimate o negli esseri viventi.* Un tale trasporto è possibile come risultato di certe trasformazioni, ma solo quando vi è concomitanza con certe altre trasformazioni, la cui presenza è una condizione *sine qua non* di questa possibilità.

Il punto essenziale del postulato di Clausius è che il trasporto di calore può perfettamente avvenire, ma che non si produce mai da solo: è necessariamente accompagnato da un'altra trasformazione fisica. Questa seconda trasformazione, la cui presenza basta a rendere possibile il trasporto di calore considerato, impossibile senza essa, può essere un passaggio di calore da un corpo caldo a uno freddo, una produzione di calore da un lavoro, una diffusione di due gas (Boltzmann), ecc.

Il postulato di Clausius può ricevere una generalizzazione estremamente ampia. Tutte le trasformazioni immaginabili possono dividersi in due gruppi. Chiameremo positive o naturali le trasformazioni del primo gruppo, negative o artificiali quelle del secondo.

Alle trasformazioni positive o naturali appartengono in particolare:

*Il passaggio del calore da un corpo caldo a uno freddo;*

*La produzione di calore da un lavoro;*

*La mutua diffusione di due gas.*

Alle trasformazioni negative o artificiali appartengono per esempio:

*Il passaggio del calore da un corpo caldo a uno freddo;*

*La produzione di calore da un lavoro;*

*La separazione dei gas costituenti una miscela.*

Daremo in seguito una definizione più precisa di trasformazioni positive e negative.

Il postulato di Clausius generalizzato si può esprimere con le proposizioni seguenti:

I. *Le trasformazioni positive possono prodursi da se stesse.*

II. *Le trasformazioni negative non possono mai prodursi da se stesse, cioè non possono mai costituire unicamente trasformazioni qualsiasi.*

III. *Una trasformazione negativa può avvenire solo se una trasformazione positiva si verifica nello stesso tempo.*

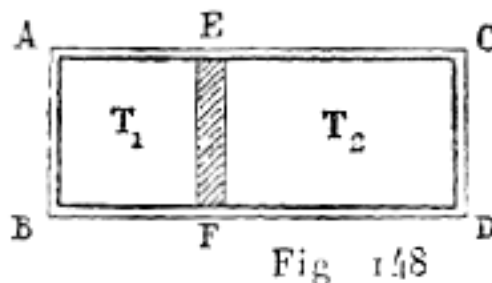
Si vede immediatamente, dagli esempi precedenti, che le trasformazioni positive possono prodursi da se stesse nel senso ordinario del termine, cioè possono essere trasformazioni isolate, uniche, e ciò si osserva in effetti costantemente. Le trasformazioni negative non possono manifestarsi da sole, ciò si vede per qualcuna tra loro. La proposizione II afferma che la combinazione di trasformazioni qualsiasi non può più avere essere la risultante unica di tali trasformazioni. Ne segue che esse siano impossibili: esse possono ben realizzarsi, ma accompagnate solo da trasformazioni positive. Queste trasformazioni positive non possono scomparire, senza che sussistano nello stesso tempo modificazioni nuove in corpi qualunque del sistema, poiché una trasformazione positiva è distrutta da una trasformazione negativa, e quest'ultima, per avere luogo, deve necessariamente essere accompagnata da una nuova trasformazione positiva.

È facile illustrare le tre proposizioni sopra con alcuni esempi. In ogni urto e in ogni attrito, il lavoro si trasforma in calore. La conduzione del calore e l'irraggiamento termico trasportano calore da un corpo caldo a uno freddo. Nella trasformazione diretta di Carnot, contemporaneamente al cambiamento del calore in lavoro, avviene un trasporto di calore della sorgente calda a quella

fredda. Nella trasformazione retrograda di Carnot, il trasporto di calore dalla sorgente fredda alla sorgente calda è accompagnato da un dispendio di lavoro, il cui risultato si manifesta sotto forma di una quantità equivalente di calore.

Il postulato di Clausius è stato oggetto di critiche da parte di molti studiosi. Hirn, tra gli altri, ha immaginato due trasformazioni, i cui risultati sembravano contraddire il principio di Clausius. Ma Clausius è riuscito a dimostrare che l'esatta interpretazione di tutto ciò che accade in queste trasformazioni può servire piuttosto a confermare che a combattere il suo postulato. Esponiamo e confutiamo allo stesso tempo le obiezioni di Hirn.

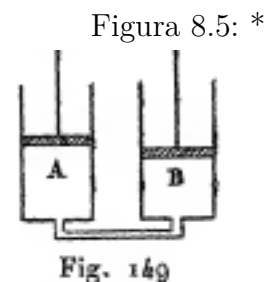
Consideriamo un cilindro ABCGD (fig. 148) contenente un pistone EF, ai cui lati si trovano due masse gassose a diverse temperature  $T_1$  e  $T_2$ . Supponiamo che il pistone e le pareti del cilindro diverse dalla parete AB siano impermeabili al calore, e ammettiamo che la parete AB sia a contatto con un corpo a temperatura  $T'_1$  maggiore di  $T_1$ , ma minore di  $T_2$ . Questo corpo cede calore al gas racchiuso in ABEF; di successivamente, esso subisce un'espansione e spinge il pistone EF; ne risulta una compressione adiabatica del gas racchiuso in EFCD impermeabile al calore e, di conseguenza, un aumento della temperatura di questo gas. Così del calore è stato trasportato da un corpo alla temperatura  $T'_1$  a un gas la cui temperatura  $T_2$  è maggiore di  $T'_1$ .



Ma questo trasporto di calore non è in contraddizione con il principio di Clausius. Il calore è passato, è vero, dal corpo freddo al corpo caldo; *ma nello stesso tempo c'è un passaggio di calore dal corpo la cui temperatura è  $T'_1$  al gas la cui temperatura è  $T_1$* , cioè da un corpo caldo a un corpo freddo. È vero che Hirn supponeva  $T'_1$  infinitamente poco superiore a  $T_1$ ; ma sia che la differenza  $T'_1 - T_1$  o infinitamente piccola o finita, esiste e, se è infinitamente piccola, lo scambio di calore, così come l'espansione e la compressione dei due gas, si fermerà non appena  $T_1$  sarà divenuto uguale a  $T'_1$ , cioè dopo un tempo infinitamente piccolo. La quantità di calore ceduta sarà dello stesso ordine di grandezza della differenza  $T'_1 - T_1$ .

Passiamo alla seconda obiezione di Hirn. Prendiamo due cilindri A e B della stessa sezione (fig. 149) nei quali si muovono due pistoni collegati in modo che uno si abbassi di una quantità uguale a quella dell'innalzamento dell'altro. Questi due cilindri sono impermeabili al calore e sono collegati da un canale di comunicazione che lascia passare il calore.

Supponiamo il pistone del cilindro B in fondo alla sua corsa, il cilindro A riempito d'aria a  $0^\circ$  e il tubo di comunicazione scaldato a  $100^\circ$ . Se solleviamo il pistone B, l'aria a  $100^\circ$  contenuta in questo tubo passa nel cilindro B ed è sostituita da una porzione di aria fredda di A. Quest'ultima si dilata e comprime l'aria contenuta nei due cilindri; la temperatura dell'aria in A diviene maggiore di  $0^\circ$ , quella dell'aria in B maggiore di  $100^\circ$ . Se continuiamo a sollevare il pistone B, una nuova quantità d'aria a  $100^\circ$  penetra in B e nello stesso tempo una certa quantità di aria fredda di A si scalda a  $100^\circ$  nel canale di comunicazione: una nuova compressione si produce e la temperatura si innalza in ciascuno dei cilindri. Il calcolo mostra che, quando il pistone A è nella parte bassa della sua corsa, la temperatura dell'aria in B è di  $120^\circ$ . Così, dice Hirn, si è potuto scaldare





dell'aria fino a  $120^\circ$  con una sorgente di  $100^\circ$ , senza spesa di lavoro, poiché il pistone A si è abbassato di una quantità uguale a quella dell'innalzamento di B.

Ma questa obiezione è facilmente rifiutabile come la precedente. Vi è ancora passaggio di calore da un corpo caldo a uno freddo, della sorgente che mantiene il tubo comunicante a  $100^\circ$  al gas freddo che fluisce da A. Una parte di questo calore serve a scaldare questo gas; un'altra è impiegata ad innalzare la temperatura del gas già passato in B. Così, vi è simultaneamente trasporto di calore da un corpo caldo a uno freddo e trasporto di calore da un corpo freddo a uno caldo, ciò che non contraddice il principio di Clausius.

Se si facesse l'esperienza inversa, cioè se si facesse passare l'aria a  $120^\circ$  dal cilindro B al cilindro A attraverso il tubo di comunicazione mantenuto a  $100^\circ$ , si troverebbe che, quando il pistone B è nella parte bassa della sua corsa, la temperatura del gas è ridiventata  $0^\circ$ . Di primo acchito, sembra ancora che il calore è passato da solo da un corpo freddo a uno caldo, dal gas la cui temperatura finale è  $0^\circ$  alla sorgente la cui temperatura è  $100^\circ$ . In realtà, vi è nello stesso tempo un passaggio di calore dal gas a  $120^\circ$  del cilindro B alla sorgente, cioè da un corpo caldo a uno freddo.

Le obiezioni di Hirn non resistono quindi alla critica. Così avviene anche per quelle sollevate da Rankine, Eddy, Bartoli, Tolver Preston, Burton, Wand, Decher, Holtzmann e altri ancora.

Finora nessun fenomeno è stato scoperto contraddire il postulato di Clausius. Al contrario, tutte le conseguenze multiple e diverse, che ne sono state dedotte, tutti i rapporti regolari tra le diverse grandezze fisiche enunciate prendendole come punto di partenza, sono state riconosciute esatte dalla verifica sperimentale. Attualmente, il postulato di Clausius può essere considerato come un fondamento della Scienza tanto solido quanto il principio di conservazione dell'energia.

Dopo aver stabilito il suo postulato, Clausius ha dimostrato la correttezza del teorema di Carnot, enunciandolo in modo un poco differente.

**TEOREMA DI CARNOT MODIFICATO DA CLAUDIUS.** - Il coefficiente economico di un ciclo reversibile compiuto tra una sorgente calda e una fredda, altrimenti detto il rapporto tra il calore utilmente speso  $q = Q_1 - Q_2$  e il calore totale speso  $Q_1$ , preso dalla sorgente calda, è indipendente dalla natura, cioè dalla sostanza del corpo, che percorre il ciclo.

**DIMOSTRAZIONE.** - Supponiamo che due corpi P e P' compiano un ciclo reversibile e che la quantità di calore  $q$ , utilmente speso per la produzione del lavoro  $r$ , sia la stessa per i due corpi, ma che le quantità di calore trasportate  $Q_2$  e  $Q'_2$  siano diverse e che si abbia, per esempio  $Q'_2 > Q_2$ . Percorriamo il ciclo con il corpo P nel verso diretto, con il corpo P' nel verso opposto. Otteniamo come risultato: 1. il passaggio di  $Q_2$  dalla sorgente calda a quella fredda e il consumo della quantità di calore  $q$ , tolta alla sorgente calda per produrre il lavoro  $r$ ; 2. il passaggio di  $Q'_2$  dalla sorgente fredda a quella calda e il consumo del lavoro  $r$ , che si trasforma in calore ceduto alla sorgente calda. Infine i corpi P e P' ritornano entrambi al loro stato iniziale, il lavoro  $r$  è stato fornito dal corpo P e lo stesso lavoro è stato effettuato dalle forze esterne sul corpo P' ; inoltre il calore  $Q'_2 > Q_2$  è passato da un corpo freddo a uno caldo. Questo trasporto è il risultato unico di due trasformazioni, il che è impossibile; l'ipotesi  $Q'_2 > Q_2$  è quindi inammissibile. Si dimostrerà allo stesso modo che non si può avere  $Q'_2 < Q_2$ . Si ha pertanto  $Q'_2 = Q_2$  e ne segue che  $Q'_1 = Q'_2 + q$  e  $Q_1 = Q_2 + q$  sono uguali; infine i coefficienti economici  $q : Q_1$  e  $q : Q'_1$  sono pure identici, come si doveva dimostrare. Si può stabilire lo stesso teorema, supponendo  $Q_1 = Q'_1$ , ma  $Q'_2 \neq Q_2$  e di conseguenza  $q$  e  $r$  rispettivamente diversi da  $q'$  e  $r'$ . La dimostrazione è allora basata sull'impossibilità di ottenere lavoro mediante calore, come risultato unico di due trasformazioni.

Applichiamo il teorema al ciclo di Carnot: vediamo che l'espressione del coefficiente economico (46), stabilita nel caso di un gas perfetto, cioè

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad (8.78)$$

*rappresenta pure il coefficiente economico del ciclo di Carnot, per un corpo qualunque che compie questo ciclo.*

Mostriamo che il coefficiente economico  $\eta$  del ciclo di Carnot ha il massimo valore possibile, cioè che il coefficiente  $\eta'$  di una trasformazione reversibile chiusa qualunque, compiuta tra la stessa sorgente calda e la stessa sorgente fredda del ciclo di Carnot, non può essere maggiore di  $\eta$ . Supponiamo che in entrambi i cicli, la quantità di calore  $Q_2$  sia trasportata dalla sorgente calda a quella fredda, ma che le quantità di calore utilmente spese siano rispettivamente  $q$  per il ciclo di Carnot e  $q'$  per il ciclo dato. Se si percorre il ciclo dato nel verso diretto e il ciclo di Carnot nel verso retrogrado, si ottiene, come risultato unico, la trasformazione del calore  $q' - q$  in lavoro, ciò che è impossibile. Ne segue che  $q' : Q_2$  non può essere maggiore di  $q : Q_2$ , e pertanto che  $\eta' = q' : (Q_2 + q')$  non può essere anche più grande di  $\eta = q : (Q_2 + q)$ .

Si può anche mostrare che  $\eta' < \eta$  per un ciclo completamente arbitrario, in cui  $T_1$  e  $T_2$  sono le temperature estreme. Il numero di sorgenti calde e sorgenti fredde può essere arbitrario e, per un ciclo reversibile, essere infinitamente grande. Non indicheremo le prove fornite dai diversi autori. Valentiner ha mostrato a quali condizioni deve soddisfare un ciclo reversibile affinché  $\eta'$  possa assumere il valore massimo  $\eta$ .

Abbiamo visto che il ciclo di Carnot dà tra  $100^\circ$  e  $0^\circ$  il valore  $\eta = 0,268\dots$ , cioè che meno del 27% del calore tolto alla sorgente calda è utilmente speso. Il ciclo, al quale l'acqua è sottoposta nelle macchine a vapore, è molto lontano dal ciclo di Carnot. È accompagnato da grandi perdite di calore e non ci si deve di conseguenza stupire se, per questo ciclo,  $\eta$  è una frazione ancora più piccola. Da ciò è evidente che il lavoro ottenuto direttamente a partire dal calore, il cui ruolo è così grande nella tecnica moderna, è non solo poco economico praticamente, ma anche teoricamente.

Una trasformazione negativa non è possibile, come abbiamo detto, se non accompagnata da una trasformazione positiva, e si può dire che quest'ultima compensa la prima. Chiameremo una trasformazione negativa e la sua trasformazione positiva compensatrice trasformazioni equivalenti.

Il ciclo di Carnot esprime la condizione di equivalenza di una trasformazione positiva e di una trasformazione negativa. La nozione di equivalenza di due fenomeni è indissolubilmente legata alla nozione di grandezze equivalenti determinate da ciascuno dei due fenomeni. Quando i fenomeni sono equivalenti, queste grandezze devono essere uguali in valore assoluto, ma non possono avere lo stesso segno. L'equivalente  $\sigma_1$  della trasformazione del calore  $q$  in lavoro o inversamente deve evidentemente essere della forma  $\sigma_1 = \pm q f_1(T)$ , dove  $T$  è la temperatura del corpo che cede il calore  $q$ , o del corpo al quale il calore  $q$  è ceduto. Il segno  $+$  si riferisce alla trasformazione positiva di lavoro in calore, il segno  $-$  alla trasformazione negativa contraria. L'equivalente  $\sigma_2$  del trasporto di calore  $Q$  da un corpo caldo alla temperatura  $T_1$  a un corpo freddo a temperatura  $T_2$ , o inversamente, deve essere della forma  $\sigma_2 = \pm Q f_2(T_1, T_2)$ , riferendosi il segno  $+$  al primo trasporto, il segno  $-$  al secondo. Le trasformazioni sono equivalenti, quando i loro equivalenti sono uguali in valore assoluto, cioè quando  $q f_1(T) = Q f_2(T_1, T_2)$ , o

$$-q f_1(T) + Q f_2(T_1, T_2) = 0 \quad (8.79)$$

Per determinare la forma delle funzioni  $f_1, f_2$ , consideriamo il ciclo di Carnot. In una trasformazione qualunque, tutte le trasformazioni negative devono essere compensate dalle trasformazioni positive equivalenti, in modo tale la somma di tutti gli equivalenti corrispondenti sia nulla. Ma possono inoltre prodursi ancora trasformazioni positive qualsiasi, alle quali corrispondono degli equivalenti positivi. La somma di tutti gli equivalenti, in una trasformazione qualunque, non può quindi essere che positiva o nulla. Nelle trasformazioni reversibili questa somma deve essere nulla, poiché se fosse positiva, avremmo, nella trasformazione inversa, una somma negativa, cioè trasformazioni negative non compensate, il che è impossibile.

Per il ciclo di Carnot, abbiamo la formula

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

si veda (46,e), da cui

$$-\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0 \quad (8.80)$$

Ma si ha  $Q_1 = q + Q_2$ ; abbiamo pertanto

$$-\frac{q}{T_1} + Q_2 \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) = 0 \quad (8.81)$$

Nel ciclo di Carnot, il calore  $q$  della sorgente la cui temperatura è  $T_1$ , si trasforma in lavoro e la quantità di calore  $Q_2$  passa dalla sorgente a temperatura  $T_1$  a quella la cui temperatura è  $T_2$ . Poiché la trasformazione è reversibile, la somma degli equivalenti di queste due trasformazioni deve essere nulla. Con la notazione dell'uguaglianza (47,a), abbiamo qui

$$-q f_1(T_1) + Q_2 f_2(T_1, T_2) = 0$$

confrontando con la (47,c), vediamo che

$$f_1(T) = \frac{1}{T} \quad f_2(T_1, T_2) = \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \quad (8.82)$$

L'equivalente della trasformazione del calore  $q$  in lavoro, o inversamente, è quindi  $\pm \frac{q}{T}$ ; l'equivalente del passaggio del calore  $Q$  da  $T_1$  a  $T_2$ , o inversamente, è  $\pm Q \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$ , una trasformazione positiva avente un equivalente positivo, e una trasformazione negativa con un equivalente negativo.

Consideriamo ora una trasformazione ciclica qualunque reversibile oppure no, nella quale una serie di sorgenti calde, di temperature rispettivamente  $T'_1, T''_1, T'''_1$ , ecc. cedono successivamente le quantità di calore  $Q'_1, Q''_1, Q'''_1$ , ecc. Ognuna di queste quantità si divide in due parti:

$$Q'_1 = q' + Q'_2 \quad Q''_1 = q'' + Q''_2 \quad ,$$

ecc., dove  $q', q'', \dots$  si trasformano in lavoro e  $Q'_1, Q'_2, \dots$  sono cedute alle sorgenti fredde di temperature  $T'_2, T''_2, \dots$ . Nulla impedisce di conservare queste notazioni, nel caso in cui  $Q'_1 - q', Q''_1 - q''$ , ecc. si dividono in numerose parti, che sono cedute a differenti sorgenti fredde. È chiaro che il numero delle sorgenti fredde non può essere uguale a quello delle sorgenti calde. Il postulato di Clausius, sotto la forma che riceve, dà

$$-\sum \frac{q}{T_1} + \sum Q_2 \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \geq 0$$

o

$$\sum \frac{q + Q_2}{T_1} - \sum \frac{Q_2}{T_2} \leq 0$$

o ancora

$$\sum \frac{Q_1}{T_1} - \sum \frac{Q_2}{T_2} \leq 0$$

Cambiamo ora notazioni. Sia, in un modo generale,  $Q$  la quantità di calore ricevuta da una sorgente qualunque, che può essere una sorgente calda ( $Q > 0$ ) o una sorgente fredda ( $Q < 0$ ), e sia  $T$  la temperatura assoluta della sorgente. Dobbiamo allora porre  $Q_1 = Q$ ,  $Q_2 = -Q$ ,  $T_1 = T$ ,  $T_2 = T$ , e la nostra disequaglianza assume la forma seguente:

$$\sum \frac{Q}{T} \leq 0 \quad (8.83)$$

Se il numero delle sorgenti calde e di quelle fredde è infinitamente grande, otteniamo, invece della (49,a),

$$\int \frac{dQ}{T} \leq 0 \quad (8.84)$$

Per un ciclo reversibile, è il segno di uguaglianza quello opportuno. Infatti, se, per un ciclo reversibile, l'integrale fosse minore di zero, esso dovrebbe, per lo stesso ciclo percorso in senso inverso, essere maggiore di zero, il che è impossibile. Abbiamo così la celebre proposizione di Clausius:

*In ogni ciclo reversibile, si ha*

$$\int \frac{dQ}{T} = 0 \quad (8.85)$$

*cioè, la somma delle quantità di calore, prese dal corpo alle sorgente di calore e divise ognuna per la temperatura assoluta della sorgente corrispondente, o analogamente, per la temperatura assoluta del corpo, è uguale a zero.*

Per i cicli irreversibili, si ha sempre

$$\int \frac{dQ}{T} < 0 \quad (8.86)$$

dove  $T$  è la temperatura assoluta della sorgente di calore, ma non quella del corpo.

Mentre per i cicli reversibili, l'integrale è certamente nullo, non esiste dimostrazione generale rigorosa che lo stesso integrale debba essere sempre negativo per i cicli irreversibili. Questa questione ha originato una letteratura molto ampia; signaleremo semplicemente alcune considerazioni di E. Carvallo (1899) che mirano all'introduzione nei corsi elementari.

Alla fine del §12, abbiamo indicato che serve, per le trasformazioni irreversibili, introdurre una proposizione ausiliaria. La diseuguaglianza (50,a), dove il segno  $\leq$  è sostituito dal segno particolare  $<$ , può essere considerata come esprime questa proposizione ausiliaria. Si tratta di un caso speciale di una proposizione molto più generale la quale, in tutte le formule della Termodinamica dove due grandezze possono essere collegate sia per il solo segno di uguaglianza, sia per un segno di diseuguaglianza ben determinata, e dove il segno di uguaglianza è assolutamente possibile solo per le trasformazioni reversibili, il segno di diseuguaglianza deve sempre essere posto per le trasformazioni irreversibili.

Abbiamo visto che, per le trasformazioni irreversibili, i parametri che determinano lo stato di un corpo diventano indeterminati. Quando, ad esempio, la temperatura della sorgente calda o quella della sorgente fredda differisce di un quantità finita dalla temperatura del corpo che percorre il ciclo, quest'ultima temperatura non ha un valore determinato durante il riscaldamento o il raffreddamento del corpo. Si vede da ciò che, nella (50,a),  $T$  non può essere la temperatura del corpo, come si afferma talvolta a torto;  $T$  è la temperatura delle sorgenti di calore supposte infinitamente grandi.

Il fatto che l'integrale sia più piccolo per i cicli irreversibili che per i cicli reversibili può essere facilmente verificato con esempi.

1. Quando la temperatura  $T$  della sorgente calda è superiore di un quantità finita alla temperatura del corpo, gli elementi positivi dell'integrale diminuiscono.

2. Quando la temperatura  $T$  della sorgente fredda è inferiore di una quantità finita alla temperatura del corpo, gli elementi negativi dell'integrale aumentano.

3. Quando la pressione esterna è inferiore di un quantità finita a quella del corpo, quest'ultimo, espandendosi, fa meno lavoro che in una trasformazione reversibile e sottrae meno calore alle sorgenti calde per la produzione di lavoro; in questo caso, gli elementi positivi dell'integrale diminuiscono.

4. Quando la pressione esterna è maggiore di una quantità finita di quella del corpo, e quando di conseguenza le forze esterne producono, nella compressione del corpo, un lavoro maggiore che

in una trasformazione reversibile, si libera una quantità equivalente di calore nel corpo e passa alle sorgenti fredde: aumentano gli elementi negativi dell'integrale.

5. In caso di attrito o urto si sprigiona un eccesso di calore che passa alle sorgenti fredde, oppure si sottrae meno calore alle sorgenti calde; è evidente che l'integrale diminuisce ancora.

Amagat (1908), in un lavoro molto interessante, ha cercato il valore dell'integrale di Clausius per i cicli non reversibili. Ha mostrato che in assenza di resistenze passive (attrito esterno o interno), l'integrale è nullo anche per i cicli non reversibili, conformemente a una precedente conclusione di P. Duhem per i cicli chiusi considerati da quest'ultimo, se si scrive nella forma

$$\iiint \frac{dq}{T} = 0$$

dove  $dq$  e  $T$  si riferiscono a un elemento di volume del corpo e dove la seconda integrazione si estende a tutti gli elementi di volume.

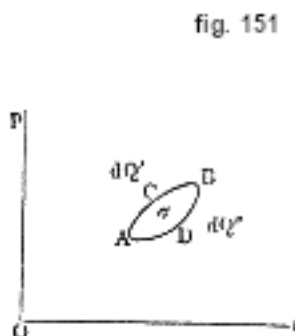
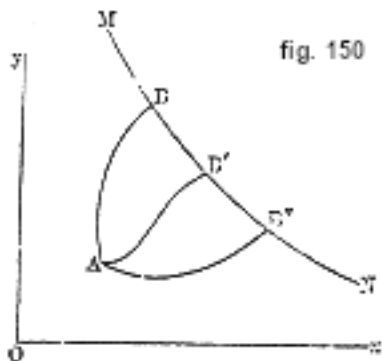
Dall'uguaglianza (50) deriva una conseguenza importante, che si applica alle trasformazioni reversibili in generale:

Se A e B sono due stati di un corpo, si ha, per tutte le trasformazioni reversibili che fanno passare questo corpo dallo stato A allo stato B:

$$\int_A^B \frac{dQ}{T} = \text{cost} \quad (8.87)$$

cioè, l'integrale ha sempre lo stesso valore; infatti, con due tali trasformazioni si può formare un ciclo reversibile, nel quale una delle trasformazioni fa passare il corpo dallo stato A allo stato B, l'altro dallo stato B allo stato A, e per un ciclo reversibile l'integrale è nullo. Si può generalizzare questo risultato. Sia MN (fig. 150) una adiabatica; si vede facilmente che, per tutte le trasformazioni reversibili  $AB, AB', AB'', \dots$ , il valore dell'integrale (50,b) rimane costante; infatti, lungo MN gli elementi dell'integrale sono nulli, poiché  $dQ = 0$ .

Abbiamo stabilito l'uguaglianza (50), introducendo la nozione di equivalenza di trasformazioni differenti. Ma Planck (1879) ha fatto uno studio critico della teoria degli equivalenti di Clausius, che l'ha portato, con un esame più rigoroso, ad altri risultati. Per questo motivo dimostreremo l'uguaglianza (50) per un'altra via. Siano A e B (fig. 151) due stati infinitamente vicini di un corpo, ACB e ADB due trasformazioni reversibili,  $dQ'$  e  $dQ''$  le quantità di calore ricevute dal corpo in queste trasformazioni; le quantità  $dQ'$  e  $dQ''$  differiscono tra loro di un infinitamente piccolo del secondo ordine. Per dimostrarlo, scegliamo  $v$  e  $p$  come variabili indipendenti; ACBDA rappresenta un ciclo reversibile, per il quale  $dQ' = dQ'' + A\sigma$ , si veda (37,d); ora l'area  $\sigma$  è una grandezza infinitamente piccola del secondo ordine e deve pertanto essere lo stesso per la differenza  $dQ' - dQ''$ .



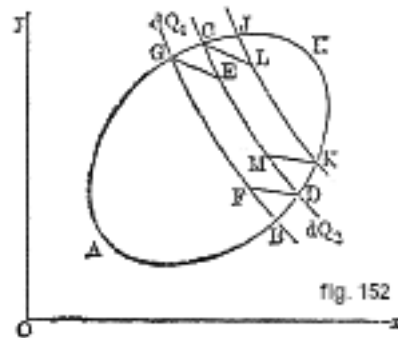
Ricordiamo ora l'uguaglianza (46,e), dalla quale abbiamo ricavato la (47,b), che scriveremo

$$\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} = 0$$

Cambiamo notazione e chiamiamo  $Q_2$  il calore (evidentemente negativo) ceduto dalla sorgente fredda; otteniamo

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0 \quad (8.88)$$

Supponiamo che un corpo compia il ciclo reversibile AGHBA (fig. 152). Tracciamo una serie di adiabatiche infinitamente vicine GB,CD,JK, ecc. Esse scompongono il ciclo considerato in una infinità di cicli GCGBG, CJKDC, ecc. Ciò posto, tracciamo dai punti G, C, J, ..., K, D, B,... le isoterme GE, CL, KM, DF, ecc., e consideriamo uno dei cicli GCDBG per esempio. Lungo GC è speso il calore  $dQ_1$  ricevuto dalla sorgente calda  $T_1$ ; analogamente, lungo DB, il calore  $dQ_2$  è ricevuto dalla sorgente fredda. Da quanto è stato dimostrato, possiamo ammettere che  $dQ_1$  è stato ricevuto nel passaggio da G a E,  $dQ_2$  nel passaggio da D a F, poiché  $dQ = 0$  lungo CE e BF. Si vede da ciò che il ciclo GCDBG può essere sostituito dal ciclo di Carnot infinitamente piccolo GEDFG, e che in generale l'intero ciclo reversibile può essere sostituito da un'infinità di cicli di Carnot infinitamente piccoli.



L'uguaglianza (50,c) dà

$$\frac{dQ_1}{T_1} + \frac{dQ_2}{T_2} = 0$$

Scriviamo la stessa uguaglianza per gli altri cicli di Carnot CLKMC, ecc., e sommiamo tutte le uguaglianze così ottenute; abbiamo

$$\sum \left( \frac{dQ_1}{T_1} + \frac{dQ_2}{T_2} \right) = 0$$

Questa somma è relativa a tutte le quantità di calore  $dQ$  ricevute dal corpo durante il ciclo, e passando al limite abbiamo

$$\int \frac{dQ}{T} = 0$$

cioè l'uguaglianza (50).

## 14. Lavori di Thomson, Boltzmann e altri sul secondo principio della Termodinamica; il perpetuum mobile di seconda specie

Ci siamo soffermati sui dettagli del lavoro di Carnot e di Clausius; ma indicheremo solo brevemente i tratti principali delle altre ricerche sul secondo principio della Termodinamica.

W. Thomson (Lord kelvin) è partito, nelle sue considerazioni, dal postulato seguente:

POSTULATO DI THOMSON (1851). *È impossibile ottenere lavoro con un corpo qualunque, raffreddandolo al di sotto della temperatura dei corpi più freddi che lo circondano e senza altro cambiamento.* In altre parole, il calore del corpo più freddo di un sistema dato non può servire a produrre lavoro. W. Thomson ha riconosciuto che questo postulato differisce solo nella forma da quello di Clausius.

Di questo postulato si può dare un altro enunciato, che è estremamente interessante. Abbiamo chiamato perpetuum mobile di prima specie una macchina in grado di fornire indefinitamente lavoro senza consumo di energia, e abbiamo mostrato che il primo principio poteva essere considerato come l'espressione dell'impossibilità di un perpetuum mobile di prima specie. Immaginiamo una macchina, in grado di fornire indefinitamente lavoro, utilizzando l'energia di una sorgente di calore molto grande, praticamente inesauribile, la cui temperatura tuttavia non sarebbe più elevata di quella di diversi corpi che svolgono un ruolo nel funzionamento della macchina. Se una tale macchina fosse possibile, si potrebbe utilizzare il calore degli oceani, dell'atmosfera o della crosta terrestre, che costituirebbe sorgenti di energia gratuite e inesauribili: questa macchina procurerebbe all'umanità vantaggi così grandi quanto un perpetuum mobile di prima specie. Denominando una tale macchina *perpetuum mobile di seconda specie*, si può formulare il postulato di W. Thomson nel modo seguente:

*Un perpetuum mobile di seconda specie è impossibile.*

*Il primo e il secondo principio della Termodinamica affermano quindi che né un perpetuum mobile di prima specie, né quello di seconda specie sono possibili.*

Un po' più tardi (1852), W. Thomson ha dato una nuova forma pure molto ingegnosa al secondo principio. Si può immaginare il passaggio del calore da un corpo caldo e uno freddo, come tendente a una ripartizione uniforme della temperatura e a una degradazione dell'energia termica. La trasformazione del lavoro in calore, cioè il passaggio dell'energia meccanica, in particolare dell'energia di movimento visibile dei corpi, all'energia termica, che è poi dissipata, rappresenta un primo passo verso la degradazione di una riserva di energia. Abbiamo visto che queste trasformazioni avvengono da sole in natura, mentre le trasformazioni inverse, dove si ha una restaurazione della qualità primitiva dell'energia, devono essere accompagnate da una trasformazione che produce una degradazione. W. Thomson ha ricavato la sua celebre proposizione, nota con il nome di postulato della degradazione dell'energia: *l'energia diffusa nel mondo tende a degradarsi, cioè a trasformarsi in energia termica uniformemente distribuita.*

Questo enunciato bene evidenzia la caratteristica più importante del secondo principio: questa proposizione esprime l'esistenza di una tendenza, di un verso nei fenomeni naturali. Esiste un verso possibile e uno impossibile. In quello possibile, la natura può avanzare spontaneamente da se stessa. Nel verso opposto, nessun passo le è possibile da se stessa. *Ogni passo indietro deve essere compensato da un passo in avanti. Il secondo principio è la legge di evoluzione del mondo accessibile alla nostra osservazione.* Secondo una formula data da Perrin, un sistema isolato non passa mai due volte per lo stesso stato; la sua evoluzione segue un cammino necessario e non può risalire il percorso.

Molti studiosi hanno cercato di penetrare il carattere intimo del secondo principio e lo hanno formulato in vari modi. Indicheremo ancora alcune di queste forme assiomatiche; considereremo più avanti quelle che si basano sulla nozione di *entropia*.

Pfaundler osserva che il valore dell'energia consiste nella sua capacità di fornire lavoro meccanico, che una distribuzione non uniforme della temperatura, ovvero la presenza di una sorgente calda e di una sorgente fredda, è la condizione necessaria per poter trarre calore dal lavoro che, infine, la tendenza alla degradazione diminuisce la riserva di energia utile. Partendo da qui, Pfaundler propone l'idea che la materia, in quanto supporto di energia che non esiste al di fuori della materia, tenda a snaturarsi; l'energia, al contrario, tende a deprezzarsi.

Ostwald (1888) e Wald (1889) hanno sviluppato nozioni analoghe.

Boltzmann considera l'essenza del secondo principio da un punto di vista del tutto particolare. Abbiamo già parlato della sua profonda ricerca sull'irreversibilità delle trasformazioni fisiche. Torneremo sul suo lavoro più di una volta. Abbiamo ripetutamente indicato che il calore è l'energia di un movimento uniformemente disorganizzato e abbiamo visto che questo movimento è il più probabile di tutti. Deve stabilirsi da sé, e tutti gli altri tipi di movimento, meglio organizzati e di conseguenza meno probabili, devono tendere a mutarsi in questo movimento uniformemente disorganizzato. Boltzmann mostra che tutte le trasformazioni positive rappresentano passaggi da uno stato meno probabile ad uno più probabile e che, di conseguenza, *il secondo principio deve essere inteso come la tendenza dell'universo a passare da stati meno probabili a stati più probabili*. Le trasformazioni positive, che possono avvenire da sole, sono identiche alle trasformazioni irreversibili, in cui un sistema di corpi tende verso uno stato di equilibrio che, tra tutti gli stati possibili, è statisticamente il più probabile. Una trasformazione positiva può essere annullata da una trasformazione negativa, ma questa non può mai avvenire automaticamente, nel senso di Clausius, se non con l'accompagnamento di un'altra trasformazione positiva. Si vede subito che se il risultato di una trasformazione positiva si raggiunge in modo reversibile (passaggio del calore dal corpo caldo al corpo freddo nel ciclo di Carnot), questo può avvenire solo con l'accompagnamento di una trasformazione negativa, che deve pure ovviamente avvenire in modo reversibile. Vedremo più avanti come Gibbs (1902), con una brillante generalizzazione, trasportò le idee di Boltzmann nel campo della meccanica pura.

Secondo Planck “esiste nel mondo una grandezza che, in tutte le trasformazioni naturali, varia sempre esclusivamente nello stesso verso”, e di conseguenza dice in un altro luogo:

“Tutte le trasformazioni nell'universo possono classificarsi:

1. In trasformazioni, per il cui stato finale la natura non ha maggiore predilezione che per lo stato iniziale e che si può chiamare neutro.
2. In trasformazioni, per i cui stato finale la natura ha maggiore predilezione che per lo stato iniziale; queste sono le trasformazioni naturali”.

Una trasformazione naturale è una trasformazione positiva; una trasformazione neutra si compone di una trasformazione negativa e di una positiva, che si compensano esattamente.

Schiller (1898) si esprime nel modo seguente: “Non può esistere un modo per innalzare o abbassare solo la temperatura di un corpo in un modo permanente e reversibile, semplicemente con un lavoro esterno”.

Ostwald ha studiato, in una lunga serie di lavori, il secondo principio della Termodinamica. Si possono ordinare le sue ricerche in due gruppi.

Nel 1892, Ostwald ha enunciato la proposizione seguente: *Tra tutte le trasformazioni di energia possibili, quella che, in un tempo stabilito, deve produrre il massimo scambio, si produrrà*. Questo assioma di Ostwald va, come si vede, oltre i due principi della Termodinamica, perché indica, tra tutti i fenomeni possibili corrispondenti a queste due proposizioni, quello che si produrrà effettivamente in natura. Ricorderemo semplicemente che C. Neumann, Boltzmann, Forster, Januschke, Dressel, Gyoso e altri ancora si sono occupati dello studio dell'assioma di Ostwald.

I numerosi e importanti lavori di Ostwald hanno seguito un'altra direzione e si riferiscono ancora a ciò che è detto i fattori di energia, da un'idea dovuta originariamente a Rankine. Egli ha mostrato che tutta l'energia si presenta come il prodotto di due fattori, che chiama fattore d'intensità e fattore di capacità. Helm ha pure chiamato il secondo fattore funzione di quantità; più tardi, lo ha indicato con il nome di fattore di estensione. Nell'energia di volume del corpo classico della Termodinamica, la pressione è il fattore di intensità, e il vole quello di estensione; nell'energia di deformazione di un corpo elastico, gli sforzi sono le intensità e gli spostamenti le estensioni; nell'energia gravitazionale, il fattore di intensità è il peso e il fattore di estensione è l'altezza alla quale si innalza il peso; nell'energia termica, vedremo che il ruolo del peso è occupato dalla cosiddetta entropia, e il ruolo dell'altezza dalla temperatura. Relativamente ai fattori di intensità e di estensione, Helm (1879) ha enunciato per primo la proposizione



seguente: Ogni forma di energia tende a passare da luoghi dove ha maggiore o minore intensità a luoghi dove avrà un'intensità minore. La si dice decisa, quando può seguire tale tendenza. Ricorderemo a riguardo di questo principio, oltre ai lavori di Helm, quelli di Boltzmann, di Planck, di Auerbach, ecc.

La questione dei limiti, tra i quali il secondo principio vale, presenta un interesse molto grande. La si può esaminare in diversi modi. Poiché il secondo principio può, come abbiamo visto, essere considerato come una legge di probabilità, dobbiamo dire che la realizzazione di questa legge in tutti i fenomeni naturali possiede un grado di probabilità estremamente elevato, ma che pertanto non è assolutamente impossibile che non venga verificato. Supponiamo che l'universo, in cui hanno luogo fenomeni analoghi a quelli che conosciamo, sia così grande che il mondo astronomico accessibile alla nostra osservazione si comporti rispetto a questo universo, come un atomo rispetto a un corpo grande quanto la Terra. In questo caso, è possibile che in ogni momento vi siano, nell'universo, domini, per i quali il secondo principio perde fortuitamente la propria validità. Nella sua opera *Das Werden der Welten*, Arrhenius si posto da un altro punto di vista. Ha sviluppato una teoria cosmogenetica che porta all'ipotesi che, negli strati superficiali di una nebulosa cosmica molto estesa e di densità estremamente piccola, potrebbe accadere che sia possibile un passaggio di calore da un corpo più freddo a uno più caldo.

Molti tentativi sono stati fatti negli ultimi tempi per trovare trasformazioni in cui il secondo principio è violato; ma un'ulteriore analisi ha mostrato che si tratta sempre di una contraddizione apparente. A questo tipo di ricerche appartiene il paradosso di W. Wien (1894), che ha mostrato che, nel passaggio della luce attraverso due nicchie, tra i quali vi è un corpo dove avviene una rotazione magnetica del piano di polarizzazione, il secondo principio non è più valido. Ma Brillouin (1898) e Planck (1900) hanno eliminato questa contraddizione tenendo conto in modo più completo di tutte le circostanze del fenomeno, in particolare (Planck) della riflessione della luce nei prismi.

Un altro esempio è quello della combinazione di specchi e di corpi immaginata da Corbino (1908), che si illumina nel campo magnetico (effetto Zeemann). Lane ha stabilito che la non validità del secondo principio è anche qui solo apparente.

Di carattere completamente diverso sono i molti tentativi che sono stati fatti per dimostrare che i moti browniani non soddisfano il secondo principio. Il botanico inglese Brown notò nel 1827 che piccolissimi corpuscoli, che sono sospesi in un liquido, sono affetti da un perpetuo movimento. La grandezza di questi corpuscoli non deve superare i  $4\mu = 0,004\text{ mm}$ ; se essa è di circa  $0,01\mu$ , si osserva un movimento di progressione a zigzag, analogo a quello che si attribuisce alle molecole di un gas. Attualmente, si ammette in generale che questi movimenti visibili sono provocati dagli urti delle molecole del liquido e che, di conseguenza, il moto browniano dà una dimostrazione della correttezza dell'ipotesi molecolare cinetica moderna. Non possiamo qui affrontare i numerosi lavori che, in particolare in questi ultimi anni, sono stati dedicati ai moti browniani; la maggior parte di tali lavori riguardano lo studio dello stato colloidale, dove l'ultra microscopio svolge un grande ruolo. Tra le ricerche teoriche che sono particolarmente importanti, ricorderemo quelle di Einstein (1905), Smoluchowski (1906) e Langevin (1908); indicheremo anche i lavori recenti, di Svedberg, Ehrenhaft, Molisch, Zsigmondy, Jahn, Bodaszewski, Seddig, e in Francia di Fredet, Henri, Duclaux, Dabrowski, Langevin, Cotton e Mouton, M. de Broglie, Chaudesaignes, in particolare Perrin (1908, 1909).

Gouy (1888) ha notato per primo che, nei moti browniani, un apporto di calore (moti molecolari) ha luogo nel compimento di un lavoro, senza corrispondente compensazione, ciò che suggerisce l'idea teorica di utilizzare il moto browniano per far funzionare un meccanismo qualsiasi e per ottenere così un moto utilizzabile. Le stesse idee sono state formulate da Smoluchowski (1906) e Ostwald (1907). Svedberg (1907) ha indicato lo schema dei due apparati, mediante i quali il moto browniano produce un trasporto continuo di calore da un corpo più freddo a uno più caldo, senza corrispondente compensazione. Sembra che, per forme estremamente piccole, si possano

produrre effettivamente qua e là anomalie relativamente al secondo principio, ma in ogni caso sempre molto poco importanti. Helmholtz ha pure espresso l'opinione che, in certi fenomeni molecolari che producono dentro la cellula vivente, il secondo principio non sia più valido.

Parleremo, nel Cap. XIII, dei fenomeni di opalescenza osservati nelle miscele liquide vicino alla temperatura critica. Smoluchowski (1908) ha mostrato che si possono spiegare questi fenomeni con un'infinità di piccoli cambiamenti nella densità, ognuno dei quali preso isolatamente contraddice il secondo principio, ma è possibile in condizioni eccezionali. Kamerlingh-Onnes (1909) ha studiato allo spettrometro la luce emessa lateralmente da una tale miscela quando è illuminata e ha mostrato che i risultati sono in accordo con la teoria di Smoluchowski.

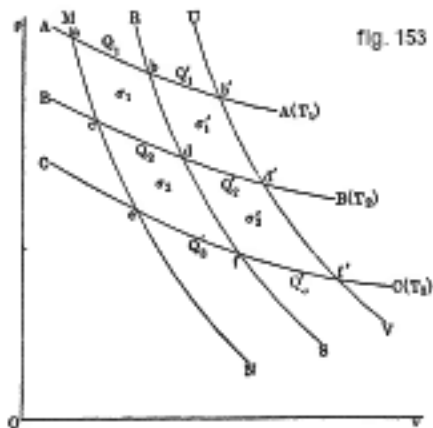
Tra i numerosi autori, che si sono occupati dell'esame critico dei fondamenti del secondo principio, ricorderemo ancora C. Neumann, Le Chatelier, Mouret, Mach, Perrin, Wesendonck, Bryan, Wronsky, Meyerhoffer, Popper, ecc. Parleremo in seguito delle ricerche di Gibbs.

Tra i filosofi, citeremo Ed. v. Hartmann (1902) e Stern (1903).

## 15. La scala assoluta di temperatura di W. Thomson (Lord Kelvin)

Abbiamo introdotto, nel Capitolo 1, §2, la nozione di temperatura, e abbiamo ricordato pure i lavori di Planck sulla temperatura del vuoto dove regna uno stato stazionario di irraggiamento. Abbiamo fatto conoscere, nel Cap. II, §13, la scala di temperatura basata sull'irraggiamento. Infine, abbiamo parlato a più riprese della scala assoluta di temperatura di W. Thomson, e indicato che la scala del termometro a idrogeno, nel quale si misura la pressione e non il volume del gas, differisce in modo appena osservabile dalla scala di W. Thomson. Possiamo ora studiare completamente quest'ultima: essa possiede la particolarità e il grande vantaggio di non dipendere dalle proprietà fisiche di alcuna sostanza determinata.

Prendiamo un corpo qualunque e variamo il suo stato isotermicamente a diverse temperature. Queste saranno determinate, ad esempio, dai punti di fusione o ebollizione di differenti sostanze, oppure riconosceremo la loro invariabilità con la costanza delle indicazioni di un termometro qualsiasi; ma le indicazioni e la scala di quest'ultimo termometro non possiederanno per noi alcun valore assoluto, poiché non abbiamo ancora una scala razionale pur cercando di costruirla. Supponiamo lo stato del corpo determinato da due parametri qualsiasi  $x, y$ . Abbiamo preso in particolare, nella fig. 153,  $x = v$  e  $y = p$ ; ma ciò che segue si applica a  $x$  e  $y$  qualsiasi. Seguendo i cambiamenti di stato del corpo, possiamo tracciare una serie di isoterme AA, BB, CC, ecc. Da due punti  $a$  e  $b$  sull'isoterma AA, tracciamo le adiabatichhe MN e RS che si ottengono pure osservando i cambiamenti di stato del corpo. Determiniamo infine la quantità di calore  $Q_1$  assorbita dal corpo nel cambiamento di stato isotermico  $ab$ .



Facciamo percorrere al corpo i cicli di Carnot  $abdca, abfea$ , ecc. e siano  $Q_2, Q_3$ , ecc. le quantità di calore cedute alle sorgenti fredde in queste trasformazioni. Qualunque sia la natura del corpo

scelto, queste quantità di calore resteranno sempre le stesse. Essendo dati  $Q_1$  e le isoterme, corrispondenti alle stesse temperature, determinate come si è detto in precedenza. Indicheremo queste temperature con i segni algebrici  $T_1, T_2, T_3$ , ecc. e daremo a una tra di esse, ad esempio alla  $T_1$ , un valore numerico determinato, scelto a piacere, ma tuttavia non nullo, né negativo. Possiamo attribuire all'isoterma, che corrisponde alla temperatura del ghiaccio fondente, il valore numerico  $T_1 = 273$  o qualsiasi altro valore. In questo caso, i valori numerici delle altre temperature di ottengono, con la scala di W. Thomson, mediante proporzioni

$$\frac{T_1}{T_2} = \frac{Q_1}{Q_2} \quad \frac{T_1}{T_3} = \frac{Q_1}{Q_3} \quad \dots$$

Per due temperature intermedie qualsiasi  $T_n, T_m$ , si ha evidentemente

$$\frac{T_n}{T_m} = \frac{Q_n}{Q_m}$$

dove  $Q_n, Q_m$  sono le quantità di calore presa dalla sorgente calda ( $Q_n$ ) e ceduta alla sorgente fredda ( $Q_m$ ), nel ciclo di Carnot compiuto tra le temperature  $T_n, T_m$ .

Prendendo la sorgente  $T_1$  come sorgente fredda, si ottengono allo stesso modo i valori numerici, nella scala di W. Thomson, delle temperature superiori a  $T_1$ .

Si può procedere ancora diversamente. Prendiamo due temperature  $T_0$  e  $T_{100}$ , per esempio quelle del ghiaccio fondente e dell'acqua bollente, e poniamoci il problema di costruire la scala assoluta, in modo che  $T_{100} - T_0 = 100$ . Questa uguaglianza e la proporzione  $T_{100} : T_0 = Q_{100} : Q_0$ , dove il significato di  $Q_{100}$  e di  $Q_0$  risulta chiaramente da quanto precede, danno i valori numerici delle temperature  $T_{100}$  e  $T_0$  secondo la scala di W. Thomson. Si troveranno le temperature intermedie  $T_1, T_2, \dots, T_{99}$ , cercando le temperature (seguendo una scala arbitraria) che danno nei cicli di Carnot

$$Q_{100} : Q_{99} = Q_{99} : Q_{98} = \dots \quad Q_2 : Q_1 = Q_1 : Q_0$$

Il rapporto comune  $\lambda$  di queste quantità di calore deve soddisfare l'uguaglianza

$$\lambda^{100} = \frac{Q_{100}}{Q_0}$$

Si può analogamente prolungare la scala al di sopra di  $T_{100}$  e al di sotto di  $T_0$ . È evidente che una scala assoluta di temperatura, costruita con questo metodo, è indipendente dal corpo utilizzato.

È facile vedere che le temperature  $T_1, T_2, \dots, T_{99}$ , intercalate tra  $T_0$  e  $T_{100}$  non sono equidistanti, poiché si ha evidentemente

$$\frac{T_{100}}{T_{99}} = \frac{T_{99}}{T_{98}} = \dots = \frac{T_1}{T_0}$$

Le differenze  $T_{100} - T_{99}, T_{99} - T_{98}, \dots$  non sono quindi uguali tra loro.

La formula (46), mostra che la scala di un termometro a gas, contenente un gas perfetto, è identica alla scala assoluta di W. Thomson. Le proprietà dell'idrogeno, scaldato a volume costante, differiscono estremamente poco dalle proprietà di un gas perfetto, questo è il motivo per il quale si è scelto questa scala come scala fondamentale.

Indicheremo ora una proprietà notevole della scala assoluta di W. Thomson. Supponiamo che  $T_1, T_2, T_3, \dots$  siano temperature equidistanti, per esempio gradi interi di questa scala assoluta, di modo che  $T_1 - T_2 = T_2 - T_3 = T_3 - T_4$ , ecc. Le uguaglianze (51) danno

$$\frac{T_1 - T_2}{T_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} \quad \frac{T_2 - T_3}{T_2} = \frac{Q_2 - Q_3}{Q_2} \quad ecc.$$

Dividendo queste proporzioni tra loro, si ottiene

$$Q_1 - Q_2 = Q_2 - Q_3 = Q_3 - Q_4 = ecc$$

poiché  $T_1 : T_2 = Q_1 : Q_2$ , ecc, o ancora

$$q_1 = q_2 = q_3 = \text{ecc}$$

essendo  $q_1, q_2, q_3, \dots$  come prima, le quantità di calore, che si trasformano in lavoro nei cicli di Carnot compiuti tra le due stesse adiabatichhe MN e RS (fig. 153) e le isoterme equidistanti (non dal punto di vista geometrico evidentemente, ma per il rapporto tra le temperature). *In tutti i cicli di Carnot, compiuti tra due adiabatichhe date e isoterme equidistanti, si trasformano in lavoro quantità di calore identiche.* Scegliendo  $v, p$  come variabili indipendenti (fig. 153) e indicando le aree dei rettangoli  $adbc$ ,  $cdfe$ , ecc, con  $\sigma_1, \sigma_2, \dots$ , si ha  $q_1 = A\sigma_1$ ,  $q_2 = A\sigma_2$ , ecc. Le uguaglianze  $q_1 = q_2 = q_3 = \dots$  danno

$$\sigma_1 = \sigma_2 = \sigma_3 = \dots$$

cioè le aree  $adbc$ ,  $cdfe$ , ecc, sono uguali tra loro. Si può generalizzare questo risultato. Cerchiamo sull'isoterma  $T_1$ , un punto  $b'$  tale che la quantità di calore  $Q'_1$ , assorbito dal corpo nel cammino  $bb'$ , sia uguale a  $Q_1$ . Da  $b'$ , tracciamo l'adiabatica UV, che taglia le isoterme equidistanti nei punti  $d'$ ,  $f'$ , ecc. Se  $Q'_2, Q'_3, \dots$  sono le quantità di calore assorbite nelle trasformazioni  $dd', ff', \dots$ , risulta evidentemente dall'uguaglianza  $Q'_1 = Q_1$  che  $Q'_2 = Q_2$ ,  $Q'_3 = Q_3$ , ecc. Le adiabatichhe MN, RS, UV sono dette equidistanti. È chiaro che  $\sigma'_1 = \sigma'_2 = \dots = \sigma_1 = \sigma_2 = \dots$

*Quando si scelgono  $v, p$  come variabili indipendenti, le aree dei rettangoli, formati da un reticolo di isoterme e adiabatichhe equidistanti, sono uguali tra loro.*

Questo è un fatto molto interessante che se si prendono corpi differenti e se si prendono per essi le quantità di calore  $Q_1$  (fig. 153) uguali tra loro, le  $Q_2, Q_3$  disposte su altre isoterme qualsiasi sono pure le stesse per tutti questi corpi.

## 16. Formule basate sul secondo principio

La quantità di calore  $dQ$ , assorbita da un corpo in una trasformazione infinitamente piccola, reversibile, quando le variabili indipendenti  $x, y$  ricevono incrementi  $dx, dy$ , è stata espressa nella forma (38,a)

$$dQ = Xdx + Ydy \quad (8.89)$$

dove  $X, Y$  sono funzioni di  $x, y$ . Quando  $y = t$ , vedere (38,b), scriviamo

$$dQ = X_t dx + c_x dt \quad (8.90)$$

essendo  $c_x$  una delle capacità termiche del corpo. Nel caso particolare in cui  $x, y$  sono due delle grandezze  $v, p, t$ , abbiamo introdotto le notazioni  $k, l, a, e, c_v, c_p$ , si veda (40,a,b,c). Il secondo principio conduce a nuove espressioni per la stessa differenza delle derivate prese in croce. Le relazioni, che derivano dalla combinazione delle formula basate sul primo e sul secondo principio, presentano, come vedremo, il massimo interesse. Abbiamo visto che  $dQ$  non è il differenziale totale di una funzione di variabili  $x, y$ , poiché le derivate prese in croce non sono uguali: l'integrale curvilineo  $\int dQ$  dipende dal cammino di integrazione e non è nullo per un percorso chiuso. Le formule (50) e (50,b) mostrano che per le trasformazioni reversibili, l'espressione

$$\int \frac{dQ}{T} \quad (8.91)$$

è indipendente dal percorso e uguale a zero per un cammino chiuso. Ne segue che, *per ogni trasformazione reversibile infinitamente piccola, l'espressione sotto il segno di integrazione è uguale al differenziale totale di una certa funzione delle grandezze  $x, y$ , che indicheremo con  $S$ .*

Studieremo più avanti in modo dettagliato la funzione  $S$ , che si chiama *entropia*. L'espressione differenziale

$$\frac{dQ}{T} = dS \quad (8.92)$$

è quindi, *per ogni trasformazione reversibile infinitamente piccola, un differenziale totale*, ed è questo *il modo più semplice di formulare matematicamente il secondo principio*. Dalla (53) deriva una nuova espressione della differenza delle derivate prese in croce delle grandezze  $X, Y$ . Dalla (52,a), vediamo che

$$\frac{dQ}{T} = \frac{X}{T}dx + \frac{Y}{T}dy$$

è un differenziale totale e che, di conseguenza, le derivate prese in croce di questa espressione devono essere uguali:

$$\frac{\partial \left( \frac{X}{T} \right)}{\partial y} = \frac{\partial \left( \frac{Y}{T} \right)}{\partial x} \quad \text{o} \quad \frac{T \frac{\partial X}{\partial y} - X \frac{\partial T}{\partial y}}{T^2} = \frac{T \frac{\partial Y}{\partial x} - Y \frac{\partial T}{\partial x}}{T^2}$$

Eliminiamo il denominatore, facciamo passare le derivate di  $X$  e  $Y$  nel primo membro, quelle di  $T$  nel secondo, e dividiamo per  $T$ ; abbiamo

$$\frac{\partial X}{\partial y} - \frac{\partial Y}{\partial x} = \frac{1}{T} \left( X \frac{\partial T}{\partial y} - Y \frac{\partial T}{\partial x} \right) \quad (8.93)$$

Combinando questa formula con la (42), si ottiene

$$\begin{cases} X \frac{\partial T}{\partial y} - Y \frac{\partial T}{\partial x} = AT \frac{\partial(v,p)}{\partial(x,y)} \\ \frac{\partial(v,p)}{\partial(x,y)} = \frac{\partial v}{\partial x} \frac{\partial p}{\partial y} - \frac{\partial v}{\partial y} \frac{\partial p}{\partial x} \end{cases} \quad (8.94)$$

*Questa è una delle formule più generali che risultano dalla combinazione dei due principi della Termodinamica.*

Consideriamo il caso particolare importante in cui una delle variabili indipendenti è la temperatura, cioè dove  $y = t$ ,  $X = X_t, Y = c_r$ , si veda (52,b). Si ha allora  $\frac{\partial T}{\partial y} = 1$ ,  $\frac{\partial T}{\partial x} = 0$ , e le (54) e (55) danno

$$\frac{\partial X_t}{\partial t} - \frac{\partial c_r}{\partial x} = \frac{X_t}{T} \quad (8.95)$$

$$X_t = AT \left( \frac{\partial v}{\partial x} \frac{\partial p}{\partial y} - \frac{\partial v}{\partial y} \frac{\partial p}{\partial x} \right) \quad (8.96)$$

o, abbreviando

$$X_t = AT \frac{\partial(v,p)}{\partial(x,y)} \quad (8.97)$$

La formula (56,b) mostra che se si prende la temperatura per una delle variabili indipendenti, il coefficiente del differenziale  $dx$  della seconda variabile  $x$ , nell'espressione di  $dQ$ , è completamente determinato.

Il primo principio dà, si veda la (42)

$$\frac{\partial X_t}{\partial t} - \frac{\partial c_r}{\partial x} = A \frac{\partial(v,p)}{\partial(x,y)} \quad (8.98)$$

Portiamo i valori (56,c) nella (56,d), si ha

$$\left( \frac{\partial c_r}{\partial x} \right)_t = AT \frac{\partial}{\partial t} \frac{\partial(v,p)}{\partial(x,y)} \quad (8.99)$$

È sempre possibile ottenere la derivata rispetto a  $x$  della capacità termica con  $x$  costante.

Passiamo ora ai tre casi particolari in cui  $x, y$  sono due delle tre grandezze  $v, p, t$ . A questi tre casi si riferiscono le formule (40,a,b,c), (41,a,b,c,d) e (42,a,b,c).

1.  $x = v, y = p, X = k, Y = l; dQ = kdv + ldp; \frac{\partial(v,p)}{\partial(x,y)} = 1$ . La formula (54) dà

$$\frac{\partial k}{\partial p} - \frac{\partial l}{\partial v} = \frac{1}{T} \left( k \frac{\partial l}{\partial p} - l \frac{\partial k}{\partial v} \right) \quad (8.100)$$

Dalla (42,a) o (55), abbiamo, tra le funzioni  $k$  e  $l$ , la relazione notevole

$$k \frac{\partial t}{\partial p} - l \frac{\partial t}{\partial v} = AT \quad (8.101)$$

2.  $x = v, y = t; X = a, Y = c_v; dQ = adv + c_v dt; \frac{\partial(v,p)}{\partial(x,y)} = \frac{\partial p}{\partial t}$ . Una delle variabili è la temperatura; la (56,a) dà

$$\frac{\partial a}{\partial t} - \frac{\partial c_v}{\partial v} = \frac{a}{T} \quad (8.102)$$

Dalla (42,b), cioè

$$\frac{\partial a}{\partial t} - \frac{\partial c_v}{\partial v} = A \frac{\partial p}{\partial t} \quad (8.103)$$

o direttamente dalla (56,c), si ha

$$a = AT \frac{\partial p}{\partial t} \quad (8.104)$$

Questa importante relazione è nota con il nome di formula di W. Thomson.

Introducendo la vecchia espressione  $\frac{\partial p}{\partial t} = \gamma p_0$  e utilizzando la formula (41,d), nella quale  $\alpha, \beta$  sono i coefficienti di dilatazione termica e di comprimibilità, possiamo scrivere la (58,c) nella forma

$$a = AT \frac{\alpha v_0}{\beta v} \quad (8.105)$$

Se sostituiamo la (58,c) nella (58,b), o se ci serviamo direttamente della formula (56,c), troviamo l'interessante formula

$$\left( \frac{\partial c_v}{\partial v} \right)_t = AT \frac{\partial^2 p}{\partial t^2} \quad (8.106)$$

che lega al capacità termica a volume costante, considerata come funzione del volume, e la pressione considerata come funzione della temperatura.

*Quando  $p$  è una funzione lineare della temperatura, cioè una funzione della forma  $p = p_0(1 + \alpha_p t)$ , o, in altre parole, quando il coefficiente termico di pressione  $\alpha_p$  è indipendente dalla temperatura, la capacità termica  $c$  è indipendente dal volume.*

3.  $x = p, y = t; X = c_v, Y = c_p; dQ = edp + c_p dt; \frac{\partial(v,p)}{\partial(x,y)} = -\frac{\partial v}{\partial t}$

La temperatura è ancora una delle variabili indipendenti; la (56,a) dà

$$\frac{\partial e}{\partial t} - \frac{\partial c_p}{\partial p} = \frac{e}{T} \quad (8.107)$$

Dalla (42,c)

$$\frac{\partial e}{\partial t} - \frac{\partial c_p}{\partial p} = -A \frac{\partial v}{\partial t} \quad (8.108)$$

o più direttamente dalla (56,c), si ha

$$e = -A \frac{\partial v}{\partial t} \quad (8.109)$$

Questa formula è analoga alla (58,c). Portando il valore  $\frac{\partial v}{\partial t} = \alpha v_0$  otteniamo l'espressione più semplice

$$e = -AT\alpha v_0 \quad (8.110)$$

Sostituiamo la (59,c) nella (59,b), o partiamo dalla formula (56,c). abbiamo

$$\left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_t = -AT\frac{\partial^2 v}{\partial t^2} \quad (8.111)$$

relazione simile alla (58,e). Vediamo così che quando *il volume è una funzione lineare della temperatura, cioè quando il coefficiente di dilatazione termica è indipendente dalla temperatura, la capacità termica  $c_p$  è indipendente dalla pressione*. Si può ancora scrivere la (59,e) nella forma seguente:

$$\left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_t = -ATv_0\frac{\partial \alpha}{\partial t} \quad (8.112)$$

Le formule (58,c) e (59,c) portano a nuove espressioni di  $dQ$  che possono rispettivamente sostituire  $dQ = adv + c_v dt$  e  $dQ = edp + c_p dt$ . Sostituiamo le espressioni (58,c) e (59,c) di  $a$  ed  $e$ , otteniamo le formule molto importanti

$$\begin{cases} dQ = c_v dt + AT\frac{\partial p}{\partial t} dv \\ dQ = c_p dt - AT\frac{\partial v}{\partial t} dp \end{cases} \quad (8.113)$$

Se si ricava  $k$  o  $l$  dalla (57,b) e se si portano i valori ottenuti nella  $dQ = kdv + ldp$ , si trovano facilmente le due formule

$$\begin{cases} dQ = (l dt + AT dv) \frac{\partial p}{\partial t} \\ dQ = (k dt + AT dp) \frac{\partial v}{\partial t} \end{cases} \quad (8.114)$$

Le espressioni di  $k$  e  $l$  sono state date nella (41,c) e (41,f). Sostituendo  $k$  e  $l$  con le espressioni (41,f), si ottiene la formula interessante:

$$dQ = c_p \frac{\partial t}{\partial v} dv + c_v \frac{\partial t}{\partial p} dp \quad (8.115)$$

## 17. L'energia interna del corpo della Termodinamica. Formula di Kirchhoff

I risultati del paragrafo precedente ci permettono di stabilire una formula, che è dovuta a Kirchhoff, per l'energia interna  $U$  del corpo considerato in Termodinamica. Prendiamo, come variabili indipendenti, una grandezza qualunque  $x$  e la temperatura. Abbiamo, in questo caso,

$$\begin{cases} dQ = X_t dx + c_x dt \\ X_t = AT \frac{\partial(v,p)}{\partial(x,t)} \end{cases} \quad (8.116)$$

si veda la (56,c); l'espressione  $\frac{\partial(v,p)}{\partial(x,t)}$  è data dalla (56,b). Sia  $U_0 = U(x_0, t_0)$ ; si tratta di trovare  $U = U(x, t)$ . Indichiamo con  $c_0, v_0, p_0$  i valori delle funzioni  $c_r, v, p$  per  $x = x_0$ ; queste sono funzioni di  $t$  e dobbiamo scrivere  $c_0 = c_r(x_0, t)$ ,  $v_0 = v(x_0, t)$ ,  $p_0 = p(x_0, t)$ . Abbiamo

$$dQ = dU + A p dv = \left(\frac{\partial U}{\partial x} + A p \frac{\partial v}{\partial x}\right) dx + \left(\frac{\partial U}{\partial t} + A p \frac{\partial v}{\partial t}\right) dt$$

I fattori che influiscono su  $dx$  e  $dt$  devono essere rispettivamente uguali a  $X_t$  e  $c_c$ ; sostituiamo  $X_t$  con il suo valore e si ottiene

$$\left(\frac{\partial U}{\partial x}\right)_t = AT \frac{\partial(v,p)}{\partial(x,t)} - A p \frac{\partial v}{\partial x} \quad (8.117)$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial x}\right)_s = c_s - Ap \frac{\partial v}{\partial t} \quad (8.118)$$

Per  $x = v$  e per  $x = p$ , si ottiene rispettivamente

$$\begin{cases} \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_t = AT \frac{\partial p}{\partial t} - Ap = AT^2 \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{p}{T}\right) \\ \left(\frac{\partial U}{\partial t}\right)_v = c_v \end{cases} \quad (8.119)$$

$$\begin{cases} \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_t = -AT \frac{\partial v}{\partial t} - Ap \frac{\partial v}{\partial p} \\ \left(\frac{\partial U}{\partial t}\right)_p = c_p - Ap \frac{\partial v}{\partial t} \end{cases} \quad (8.120)$$

Per completezza, aggiungiamo ancora le due formule:

$$\begin{cases} \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_v = \left(\frac{\partial U}{\partial t}\right)_v \left(\frac{\partial t}{\partial p}\right)_v = c_v \frac{\partial t}{\partial p} \\ \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial t}\right)_p \left(\frac{\partial t}{\partial v}\right)_p = c_p \frac{\partial t}{\partial v} - Ap \end{cases} \quad (8.121)$$

La grandezza  $T \frac{\partial p}{\partial t} - p$ , che è contenuta nella prima formula (61,d), è detta pressione interna per il motivo seguente. Se il volume  $v$  aumenta a temperatura costante, bisogna aggiungere la quantità di calore

$$dQ = adv = AT \frac{\partial p}{\partial t} dv$$

si veda (58,c). Possiamo scrivere

$$dQ = A \left( T \frac{\partial p}{\partial t} - p \right) + Ap dv$$

Il secondo termine è la quantità di calore che è speso nel lavoro esterno; il primo termine, che è uguale a  $\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_t dv$ , è evidentemente il calore speso per il lavoro interno. Questo lavoro interno è quindi uguale a  $\left(T \frac{\partial p}{\partial t} - p\right) dv$ , mentre il lavoro esterno è  $p dv$ . Per analogia con la pressione esterna  $p$ , si indica con in nome di pressione interna il fattore di  $dv$  nell'espressione del lavoro interno. Amagat (1894-1909) ha studiato questa grandezza in una serie di lavori; Leduc (1909) se ne è pure occupato di recente. Confrontando i risultati delle osservazioni dirette, Amagat ha scoperto che, nei gas reali, la pressione interna è inversamente proporzionale al quadrato del volume. Clausius ha dato, per la pressione interna, l'espressione  $\frac{\sum r \varphi(r)}{3v}$ , dove  $r$  è la distanza tra due molecole e  $\varphi(r)$  l'attrazione tra queste due molecole. Amagat (1909) ha ottenuto questo risultato interessante che  $\varphi(r) = lr^{-4}$ , cioè che l'attrazione tra due molecole è inversamente proporzionale alla quarta potenza della loro distanza.

Sostituendo l'espressione  $\frac{\partial(v,p)}{\partial(x,t)} = \frac{\partial v}{\partial x} \frac{\partial p}{\partial t} - \frac{\partial v}{\partial t} \frac{\partial p}{\partial x}$ , si può trasformare facilmente la formula (61,b) e scriverla come segue:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial x}\right)_t = AT^2 \left[ \frac{\partial v}{\partial x} \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{p}{T}\right) - \frac{\partial v}{\partial t} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{p}{T}\right) \right]$$

Questa uguaglianza dà

$$U(x, t) = U(x_0, t) + AT^2 \int_{x_0}^x \left[ \frac{\partial v}{\partial x} \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{p}{T}\right) - \frac{\partial v}{\partial t} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{p}{T}\right) \right] dx$$

Se si pone  $x = x_0$  nella (61,c), viene

$$\frac{\partial U(x_0, t)}{\partial t} = c_0 - Ap_0 \frac{\partial v_0}{\partial t}$$



Se ne deduce

$$U(x_0, t) = U(x_0, t_0) + \int_{t_0}^t \left( c_0 - Ap_0 \frac{\partial v_0}{\partial t} \right) dt$$

Considerando questa espressione, abbiamo infine

$$U(x, t) = U(x_0, t_0) + \int_{t_0}^t \left( c_0 - Ap_0 \frac{\partial v_0}{\partial t} \right) dt + AT^2 \int_{x_0}^x \left[ \frac{\partial v}{\partial x} \frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{p}{T} \right) - \frac{\partial v}{\partial t} \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{p}{T} \right) \right] dx \quad (8.122)$$

Questa è la formula di Kirchhoff.

Consideriamo in particolare i due casi in cui su ha rispettivamente  $x = v$  e  $x = p$ .

1.  $x = v$ ,  $\frac{\partial v}{\partial x} = 0$ ,  $\frac{\partial v_0}{\partial t} = 0$ ;  $c_0$  è la capacità termica a volume costante  $v = v_0$ ; la indicheremo con  $(c_v)_0$ ; si ottiene

$$U(v, t) = U(v_0, t_0) + \int_{t_0}^t (c_v)_0 dt + AT^2 \int_{v_0}^v \frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{p}{T} \right) dv \quad (8.123)$$

2.  $x = p$ ,  $\frac{\partial p}{\partial t} = 0$ ; il secondo integrale si semplifica facilmente: inoltre  $c_0$  è la capacità termica a pressione costante  $p = p_0$ , che indicheremo con  $(c_p)_0$ ; la pressione  $p_0$  è indipendente da  $t$  e si ha pertanto

$$A \int_{t_0}^t p_0 \frac{\partial v_0}{\partial t} dt = Ap_0 [v(p_0, t) - v(p_0, t_0)]$$

Si ha infine

$$U(p, t) = U(p_0, t_0) + \int_{t_0}^t (c_p)_0 dt + Ap_0 [v(p_0, t) - v(p_0, t_0)] - A \int_{p_0}^p \left( T \frac{\partial v}{\partial t} + p \frac{\partial v}{\partial p} \right) dp \quad (8.124)$$

Ci serviremo di queste formule nei Capitoli seguenti.

## 18. L'entropia e le sue proprietà

Supponiamo che A e B rappresentino due stati di un corpo dato e che sia possibile, benché in un modo soltanto teorico, passare da A a B con una o più trasformazioni reversibili differenti. Abbiamo visto che, in questo caso,

$$\int_A^B \frac{dQ}{T} = \text{cost}$$

cioè che il valore dell'integrale è indipendente dalla scelta della trasformazione reversibile utilizzata per passare da A a B. Ne segue che  $dQ/T$  è il differenziale totale di una certa funzione determinata dallo stato del corpo, cioè di una funzione delle variabili indipendenti  $x, y$  che determinano lo stato del corpo. Questa funzione di chiama l'*entropia* del corpo e la indicheremo con  $S$ . Abbiamo così  $S = f(x, y)$  e inoltre

$$dS = \frac{dQ}{T} \quad (8.125)$$

$$dQ = TdS \quad (8.126)$$

$$\int_A^B \frac{dQ}{T} = S_2 - S_1 \quad (8.127)$$

essendo  $S_1, S_2$  i valori della funzione  $S = f(x, y)$ , per gli stati A e B. L'entropia di un corpo può evidentemente essere più completamente determinata solo dalla sua energia interna, poiché non conosciamo lo stato del corpo per il quale  $S = 0$ ; si può solo parlare della differenza di valori dell'entropia per due stati del corpo.

Inoltre, è chiaro che una tale differenza ha senso solo se esiste un cammino reversibile che porta da A a B. Assumeremo che un tale percorso esista sempre effettivamente; possiamo inoltre osservare che questa ipotesi della possibilità di trasformazioni reversibili, per tutte le trasformazioni che avvengono in natura, non ha portato finora ad alcuna contraddizione.

Quando un corpo compie un ciclo, la sua entropia e la sua energia interna riprendono, al termine della trasformazione, il loro valore originario, poiché queste due grandezze sono funzioni di stato.

Supponiamo che vi sia una trasformazione irreversibile che porta da A a B. Formiamo quindi un ciclo composto dal cammino irreversibile che conduce da A a B e da uno dei cammini reversibili che esistono sempre da B ad A. In virtù della formula (50,a), abbiamo

$$(irrev) \int_A^B \frac{dQ}{T} + (rev) \int_B^A \frac{dQ}{T} < 0$$

o, si veda la (63,c)

$$\begin{aligned} (irrev) \int_A^B \frac{dQ}{T} + S_1 - S_2 &< 0 \\ (irrev) \int_A^B \frac{dQ}{T} &< S_2 - S_1 \end{aligned} \quad (8.128)$$

*Per una trasformazione irreversibile, l'aumento di entropia è maggiore dell'integrale  $\int_A^B \frac{dQ}{T}$ .*

Possiamo dire che, in una trasformazione irreversibile, l'aumento di entropia è uguale all'integrale  $\int_A^B \frac{dQ}{T}$  preso lungo un cammino reversibile qualunque. Ciò si traduce in una conseguenza importante. Abbiamo visto che, per una trasformazione reversibile infinitamente piccola, si ha  $dQ = dU + Apdv$ ; questa uguaglianza cessa di esistere per una trasformazione irreversibile, ma si ha per ogni trasformazione  $dS = dQ : T$ , dove  $dQ$  corrisponde a una trasformazione reversibile, e ne consegue che, sebbene l'uguaglianza  $dQ = dU + Apdv$  non sia soddisfatta per una trasformazione irreversibile, abbiamo comunque, sia per una trasformazione reversibile che per una trasformazione irreversibile,

$$dS = \frac{dU + Apdv}{T} \quad (8.129)$$

Si ha inoltre, per una trasformazione reversibile,

$$dS = \frac{dQ}{T} \quad (8.130)$$

e per una irreversibile,

$$dS > \frac{dQ}{T} \quad (8.131)$$

Chiameremo *isoentropica*, una trasformazione, durante la quale l'entropia non cambia. Per una trasformazione adiabatica reversibile, si ha  $dQ = 0$ , e la (63,c) dà  $S_1 = S_2$ , cioè  $S = \text{cost.}$

Una trasformazione adiabatica reversibile è una trasformazione isoentropica. La formula (63,d) dà  $S_2 > S_1$  per  $dQ = 0$ . *Una trasformazione adiabatica irreversibile non è una trasformazione isoentropica; in una tale trasformazione l'entropia cresce.*

Quando un corpo assorbe calore, la sua entropia *cresce sempre*, si veda (63,f) e (63,g). Quando un corpo cede calore e la trasformazione è reversibile, l'entropia del corpo decresce.

Per le trasformazioni reversibili isoterme, si ha  $T = \text{cost}$  e la (63,c) dà

$$S_2 - S_1 = \frac{Q}{T} \quad (8.132)$$

Per un corpo isolato, abbiamo  $dQ = 0$ ; le (63,b) e (63,g) mostrano che *l'entropia di un corpo isolato non può che crescere o restare invariata; in qualche caso, l'entropia di un corpo isolato non può diminuire.*

Consideriamo ora le variazioni che può subire l'entropia di un sistema isolato di corpi, cioè la somma delle entropie di tutti questi corpi. In un tale sistema possono avvenire le trasformazioni fisiche e chimiche più diverse, ma supponiamo che non si produca alcuno scambio d'energia tra il sistema e ciò che lo circonda.

Dobbiamo ricordare quanto già detto sul carattere della Termodinamica: possiamo passare da una proposizione a un'altra più generale, quando le conseguenze di quest'ultima sono confermate dall'esperienza in modo così generale come le conseguenze della prima.

Generalizzeremo quindi la proposizione precedente e diremo: *In un sistema isolato, l'entropia non può mai decrescere; se avvengono nel sistema trasformazioni reversibili, l'entropia rimane invariata; in ogni trasformazione irreversibile, l'entropia cresce.*

Non è possibile dimostrare rigorosamente questa proposizione in tutta la sua generalità, cioè per tutte le trasformazioni immaginabili, basandosi soltanto sulla proposizione precedente, valida per un unico corpo. Ma la proposizione generale da noi formulata è dimostrata dalla conferma empirica di tutte le conseguenze che si ricavano. Esaminiamo il caso molto semplice di un sistema formato da due corpi. Lo stato di ciascuno di essi considerato come isolato può in primo luogo subire trasformazioni dove la sua entropia non diminuisce; ma può inoltre verificarsi, per esempio, uno scambio di calore tra i due corpi, dei quali indicheremo le temperature con  $T_1$  e  $T_2$ , con  $T_1 > T_2$ . Se  $dQ$  passa dal primo al secondo corpo, l'entropia del sistema varia della quantità

$$dS = dQ \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) = \frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2} dQ$$

Quando  $T_1, T_2$  differiscono infinitamente poco, cioè quando il passaggio del calore  $dQ$  da un corpo all'altro rappresenta una trasformazione reversibile, si ha  $dS = 0$ ; quando  $T_1 - T_2$  è una grandezza finita, la trasformazione non è reversibile e si ha  $dS > 0$ . Questo esempio ci conferma quindi che l'entropia  $S$  di un sistema isolato, composto da due corpi, rimane invariata o aumenta, ma non diminuisce mai.

Considerando altre trasformazioni allo stesso modo, si constata che le variazioni dell'entropia obbediscono sempre alla proposizione precedente. Questa proposizione esprime, in una forma particolarmente semplice, l'esistenza di una tendenza nei fenomeni della natura, ciò che costituisce, come abbiamo visto, la base del secondo principio, al quale possiamo dare il seguente enunciato:

*L'entropia di un sistema isolato di corpi non può diminuire; rimane invariata nelle trasformazioni reversibili e cresce in tutte le trasformazioni irreversibili, che si compiono in questo sistema.*

Attribuiamo qui a ciascuno dei corpi, di cui è composto il sistema, una determinata composizione e proprietà, e in ogni istante diamo una temperatura ugualmente determinata. Quando entrano nel sistema corpi eterogenei o riscaldati in modo non uniforme, dobbiamo presumerli divisi in un numero opportuno, infinito se necessario, di parti, e intendiamo per entropia del corpo la somma delle entropie di queste parti.

J. Bertrand (1887) ha cercato quale influsso esercita sull'integrale  $\int \frac{dQ}{T}$  la scomposizione di un corpo in elementi, dove la temperatura  $T$  in un punto è funzione delle coordinate  $x, y, z$  di questo punto e del tempo  $\tau$  e soddisfa all'equazione di Fourier

$$\rho c \frac{\partial T}{\partial \tau} = k \left( \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right)$$

essendo  $\rho$  la densità,  $c$  la capacità termica,  $k$  il coefficiente di conducibilità termica interna.

Scambi di calore avvengono tra gli elementi contigui del corpo, la cui temperatura non è uguale, e l'aumento della temperatura in un punto,  $\frac{\partial T}{\partial \tau} d\tau$ , è la risultante di questi scambi. La quantità di calore  $dQ$  ricevuta dall'elemento la cui massa è  $\rho dx dy dz$  è

$$dQ = c\rho \frac{\partial T}{\partial \tau} d\tau dx dy dz$$

L'aumento dell'integrale  $\int \frac{dQ}{T}$ , durante un tempo infinitamente piccolo  $d\tau$ , sarà

$$d \int \frac{dQ}{T} = c\rho d\tau \iiint \frac{\partial T}{\partial \tau} dx dy dz = kdz \iiint \left( \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) \frac{dx dy dz}{T}$$

Se si indica con  $d\sigma$  l'elemento della superficie che limita il corpo e con  $\frac{\partial V}{\partial n}$  la derivata della temperatura lungo la normale a questa superficie, e se si applica la trasformazione di Green, si ha

$$d \int \frac{dQ}{T} = c\rho d\tau \iint k \frac{\partial \sigma}{T} \frac{\partial V}{\partial n} + \iiint \frac{k}{T^2} \left[ \left( \frac{\partial T}{\partial x} \right)^2 + \left( \frac{\partial T}{\partial y} \right)^2 + \left( \frac{\partial T}{\partial z} \right)^2 \right] dx dy dz$$

dove  $\frac{\partial V}{\partial n} d\sigma$  rappresenta il flusso di calore che attraversa l'elemento della superficie del corpo, e l'integrale doppio  $\iint k \frac{\partial \sigma}{T} \frac{\partial V}{\partial n}$  rappresenta il valore che si dovrebbe assegnare a  $\frac{d}{d\tau} \int \frac{dQ}{T}$ , se, nella valutazione dell'aumento dell'integrale  $\int \frac{dQ}{T}$ , si tenesse conto soltanto del calore introdotto nel corpo dai contatti con l'esterno. Questo integrale sarà troppo piccolo, poiché il valore così valutato forma soltanto il primo termine, mentre il secondo rappresentato dall'integrale di una somma di quadrato, è necessariamente positivo.

Se si suppone un corpo isolato, nell'interno del quale l'equilibrio di temperatura non sia stabilito e se si considera l'entropia di questo corpo come la somma delle entropie dei suoi elementi infinitamente piccoli, la formula data rappresenta, poiché l'integrale doppio è nullo per ipotesi, la derivata dell'entropia con un integrale essenzialmente positivo, ciò che conferma la proposizione enunciata e la generalizzazione datane da Clausius: *l'entropia dell'universo tende verso un massimo*; una tale generalizzazione non può tuttavia essere ammessa senza riserve, poiché supera i limiti all'interno dei quali si ha la nostra conoscenza dei fenomeni naturali.

Dal teorema sull'entropia si possono dedurre diverse conseguenze, nei casi particolari. Per un ciclo, per esempio, si ottiene immediatamente la proposizione seguente:

Se un corpo percorre un ciclo, la sua entropia al termine di quest'ultimo riprende il suo valore iniziale, mentre trasformazioni sussistono nei corpi esterni. Quando il ciclo è reversibile, la somma delle entropie di questi corpi esterni rimane la stessa; quando il ciclo è irreversibile, l'entropia totale al termine della trasformazione è maggiore che all'inizio.

Studi molto approfonditi sulla relazione delle trasformazioni irreversibili con la legge dell'entropia sono dovute a Wiedeborg, Duhem, Natasson, Ponsot (1907) e altri ancora; ci limiteremo a menzionare questi lavori.

L'entropia è una funzione delle variabili indipendenti  $x, y$ ; essa può essere scelta per una delle variabili indipendenti che determinano lo stato del corpo. Fatta questa osservazione, introdurremo alcune formule importanti che esprimono la relazione esistente tra le grandezze  $U, S, p, v, t$ . Per ogni trasformazione, reversibile o no, abbiamo dalla (63,e),

$$TdS = dU + Apdv \quad (8.133)$$

se ne deduce

$$T \left( \frac{\partial S}{\partial x} dx + \frac{\partial S}{\partial y} dy \right) = \frac{\partial U}{\partial x} dx + \frac{\partial U}{\partial y} dy + Ap \left( \frac{\partial v}{\partial x} dx + \frac{\partial v}{\partial y} dy \right)$$

e di conseguenza

$$\begin{cases} T \frac{\partial S}{\partial x} = \frac{\partial U}{\partial x} + Ap \frac{\partial v}{\partial x} \\ T \frac{\partial S}{\partial y} = \frac{\partial U}{\partial y} + Ap \frac{\partial v}{\partial y} \end{cases} \quad (8.134)$$

Differenziamo la prima equazione rispetto a  $y$ , la seconda rispetto a  $x$  e sottraiamo; otteniamo la formula notevole

$$\frac{\partial S}{\partial x} \frac{\partial T}{\partial y} - \frac{\partial S}{\partial y} \frac{\partial T}{\partial x} = A \left( \frac{\partial v}{\partial x} \frac{\partial p}{\partial y} - \frac{\partial v}{\partial y} \frac{\partial p}{\partial x} \right) \quad (8.135)$$

Lasciamo al lettore l'interpretazione geometrica di questa equazione.

Passiamo alle applicazioni; per maggiore chiarezza, mettiamo come prima le derivate tra parentesi, con un indice indicante la grandezza che rimane costante.

1.  $x = v, y = t$ ; la (65) si riduce a

$$\left( \frac{\partial S}{\partial v} \right)_t = A \left( \frac{\partial p}{\partial t} \right)_v \quad (8.136)$$

Questa formula mostra come l'entropia dipende dal volume  $v$  a temperatura costante  $t$ .

2.  $x = p, y = t$ ; si ottiene la dipendenza tra  $S$  e la pressione  $p$ , per  $t$  costante,

$$\left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_t = -A \left( \frac{\partial v}{\partial t} \right)_p \quad (8.137)$$

3.  $x = v, y = S$ ; la (65) diviene

$$\left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_v = -A \left( \frac{\partial v}{\partial t} \right)_S \quad (8.138)$$

4.  $x = p, y = S$ ; si ha

$$\left( \frac{\partial S}{\partial v} \right)_p = A \left( \frac{\partial p}{\partial t} \right)_S \quad (8.139)$$

5.  $x = v, y = p$ ; la (65) dà la formula interessante

$$\frac{\partial S}{\partial v} \frac{\partial T}{\partial p} - \frac{\partial S}{\partial p} \frac{\partial T}{\partial v} = A \quad (8.140)$$

Si ottengono ancora due formule significative, ponendo  $x = v, y = S$  nella (64,a); si ha allora

$$\frac{\partial S}{\partial x} = 0 \quad \frac{\partial v}{\partial y} = 0 \quad \frac{\partial v}{\partial x} = \frac{\partial S}{\partial y} = 1$$

e viene

$$\left( \frac{\partial U}{\partial v} \right)_S = -Ap \quad \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_v = T \quad (8.141)$$

La prima formula mostra che la pressione è una misura della diminuzione di energia interna, quando il volume cresce isoentropicamente; la seconda che la temperatura assoluta è una misura dell'aumento di energia interna, quando l'entropia cresca a volume costante.

Dalla (64) risulta che

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{Ap}{T} dv$$

da cui

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_v = \frac{1}{T} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial v}\right)_U = \frac{Ap}{T} \quad (8.142)$$

La prima di queste formule è identica alla seconda nella (66,f); la seconda mostra come l'entropia cambia con il volume, quando l'energia rimane costante.

Indicheremo inoltre le formule, che esprimono le relazioni tra l'energia  $U$  e l'entropia  $S$ ; le si ottiene, ponendo  $x = v$ ,  $y = t$  nella (64,a). Si ha allora  $\frac{\partial v}{\partial x} = 1$ ,  $\frac{\partial v}{\partial y} = 0$ , e di conseguenza

$$\begin{cases} T \left(\frac{\partial S}{\partial v}\right)_t = \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_t + Ap \\ T \left(\frac{\partial S}{\partial t}\right)_v = \left(\frac{\partial U}{\partial t}\right)_v \end{cases} \quad (8.143)$$

La seconda formula è particolarmente significativa.

Se si pone  $x = p$ ,  $y = t$ , nella (64,a), si ottiene

$$\begin{cases} T \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_t = \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_t + Ap \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_t \\ T \left(\frac{\partial S}{\partial t}\right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial t}\right)_p + Ap \left(\frac{\partial v}{\partial y}\right)_p \end{cases} \quad (8.144)$$

Portando, nella seconda formula (67,a) e nella seconda formula (67,b), i valori delle derivate dell'energia interna date nella (61,d) e (61,e), si ha

$$\begin{cases} \left(\frac{\partial S}{\partial t}\right)_v = \frac{c_v}{T} \\ \left(\frac{\partial S}{\partial t}\right)_p = \frac{c_p}{T} \end{cases} \quad (8.145)$$

Abbiamo prima stabilito la formula (62) di Kirchhoff per l'energia interna; introdurremo ora una formula analoga per l'entropia in funzione di  $x$  e  $t$ . Abbiamo

$$dQ = X_t dx + c_x dt$$

da cui

$$T \left(\frac{\partial S}{\partial t}\right)_x = c_x \quad (8.146)$$

La formula (65) dà, per  $y = t$ ,

$$\left(\frac{\partial S}{\partial x}\right) = A \left(\frac{\partial p}{\partial t} \frac{\partial v}{\partial x} - \frac{\partial p}{\partial x} \frac{\partial v}{\partial t}\right)$$

se ne deduce

$$S(x, t) = S_0(x_0, t) + A \int_{x_0}^x \left(\frac{\partial p}{\partial t} \frac{\partial v}{\partial x} - \frac{\partial p}{\partial x} \frac{\partial v}{\partial t}\right) dx$$

Poniamo  $x = x_0$  nella (68), abbiamo

$$\frac{\partial S(x_0, t)}{\partial t} = \frac{(c_x)_0}{T}$$

e pertanto

$$S(x_0, t) = S(x_0, t_0) + \int_{t_0}^t \frac{(c_x)_0}{T} dt$$

Otteniamo infine

$$S(x_0, t) = S(x_0, t_0) + \int_{t_0}^t \frac{(c_x)_0}{T} dt + A \int_{x_0}^x \left(\frac{\partial p}{\partial t} \frac{\partial v}{\partial x} - \frac{\partial p}{\partial x} \frac{\partial v}{\partial t}\right) dx \quad (8.147)$$

Questa formula è pure dovuta a Kirchhoff. Introduciamo le grandezze  $(c_v)_0$  e  $(c_p)_0$ ; abbiamo le formule particolari:

1.  $x = v$ ,

$$S(v, t) = S(v_0, t_0) + \int_{t_0}^t \frac{(c_v)_0}{T} dt + A \int_{v_0}^v \frac{\partial v}{\partial t} dv \quad (8.148)$$

2.  $x = p$ ,

$$S(p, t) = S(p_0, t_0) + \int_{t_0}^t \frac{(c_p)_0}{T} dt - A \int_{p_0}^p \frac{\partial v}{\partial t} dp \quad (8.149)$$

Utilizzeremo queste formule nel Capitolo seguente.

## 19. Energia libera e potenziale termodinamico

Grazie ai lavori di Massieu, Helmholtz, Duhem, Gibbs, Planck, Natanson, van Laar, ecc., la Termodinamica ha abbracciato nuovi e vasti settori, di una grande importanza teorica e pratica. In Russia, Oumon, Schiller, Galitzine, Piltscikow e altri ancora si sono impegnati su questa strada. Massieu ha considerato per prima le due funzioni  $H = TS - U$  e  $H' = TS - U - Apv$  e ha mostrato la loro importanza, nel caso in cui le variabili indipendenti sono  $x = v$  e  $y = t$ , primo caso, quando  $x = p$ ,  $y = t$ , come secondo. Per ciascuna di queste funzioni possono essere espresse l'energia interna  $U$ , l'entropia  $S$ , le capacità termiche, i coefficienti di dilatazione, di comprimibilità, ecc. Le stesse funzioni permettono, come vedremo in seguito, di riportare la questione dell'equilibrio di un sistema a un semplice problema di minimo. Un poco più tardi, Helmholtz ha introdotto la nozione di energia libera, che differisce solo per il segno dalla funzione  $H$  di Massieu. Duhem ha proposto inoltre la denominazione di potenziale termodinamico per  $-H$  e  $-H'$  e ha stabilito l'importanza di queste funzioni in tutta una serie di questioni, riferentesi ai fenomeni di dissociazione, di solubilità, di vaporizzazione, ecc. Gauss ha esteso e generalizzato in larga misura questi nuovi approcci teorici, che svolgono oggi un ruolo estremamente importante nell'analisi di numerosi fenomeni elettrici e chimici, di cui la Termodinamica non si occupava prima della comparsa dei precedenti lavori, in particolare di quelli di Helmholtz, Duhem, Gibbs e Planck. Incontreremo nei Capitoli seguenti diverse applicazioni di queste ricerche, di cui parleremo ora. Duhem (1886) aveva per primo, in un grande lavoro, mostrato tutta la portata della nozione di potenziale termodinamico. J. van Laar (1906) ha esposto le più recenti ricerche fatte in un'eccellente lavoro; la sua esposizione della teoria della pressione osmotica, delle soluzioni non diluite, ecc. è particolarmente interessante.

Siccome manca ancora una terminologia definitiva, chiameremo la grandezza

$$F = U - TS \quad (8.150)$$

*energia libera* (Duhem la chiama potenziale termodinamico a volume costante; Gauss la indica con  $\psi$ ); chiameremo la grandezza

$$\Phi = U - TS + Apv \quad (8.151)$$

*potenziale termodinamico* (Duhem aggiunge a pressione costante; Gibbs indica questa seconda grandezza con  $\zeta$ ).

L'energia interna e l'entropia sono sempre incognite in valore assoluto;  $U$  e  $S$  indicheranno quindi, nel seguito, gli incrementi di energia interna e di entropia contati a partire da uno stato arbitrario.

Planck ha considerato nelle sue ricerche la funzione di stato

$$\Psi = S - \frac{U + Apv}{T}$$

si ha evidentemente  $\Phi = -\Psi T$ . Gauss ha introdotto ancora una terza funzione

$$\chi = U + Apv$$

ma ha soprattutto estremamente ampliato la nozione di potenziale termodinamico, come vedremo nel prossimo paragrafo.

Mostreremo dapprima come le diverse grandezze fisiche si esprimono mediante  $F$ , quando  $x = v$ ,  $y = t$ , e mediante  $\Phi$ , quando  $x = p$ ,  $y = t$ .

I. Variabili indipendenti  $v$  e  $t$ . - Le formule (61,d), (66,a) e (67,a) ci hanno fornito

$$\begin{cases} \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_t = AT \frac{\partial p}{\partial t} - Ap \\ \left(\frac{\partial S}{\partial v}\right)_t = A \frac{\partial p}{\partial t} \\ \left(\frac{\partial U}{\partial t}\right)_v = T \frac{\partial S}{\partial t} = c_v \end{cases} \quad (8.152)$$

Da

$$F = U - TS \quad (8.153)$$

risulta

$$\frac{\partial F}{\partial t} = \frac{\partial U}{\partial t} - T \frac{\partial S}{\partial t} - S \quad (8.154)$$

$$\frac{\partial F}{\partial v} = \frac{\partial U}{\partial v} - T \frac{\partial S}{\partial v} \quad (8.155)$$

Se ne deduce, mediante le formule (71,a), (71,b)

$$\begin{cases} S = -\frac{\partial F}{\partial t} \\ U = F - T \frac{\partial F}{\partial t} \\ p = -\frac{1}{A} \frac{\partial F}{\partial v} \\ c_v = -T \frac{\partial^2 F}{\partial t^2} \\ a = AT \frac{\partial p}{\partial t} = -T \frac{\partial^2 F}{\partial v \partial t} \end{cases} \quad (8.156)$$

È facile continuare ed esprimere le grandezze  $c_p, \alpha, \beta, \gamma$ , ecc. mediante  $F$ .

II. Variabili indipendenti  $p$  e  $t$ . - Dalle (61,e), (66,b) e (67,b)

$$\begin{cases} \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_t = -AT \frac{\partial v}{\partial t} - Ap \frac{\partial v}{\partial p} \\ \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_t = -A \frac{\partial v}{\partial t} \\ c_p - Ap \frac{\partial v}{\partial t} = \left(\frac{\partial U}{\partial t}\right)_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial t}\right)_p - Ap \frac{\partial v}{\partial t} \end{cases} \quad (8.157)$$

Si ha

$$\Phi = U - TS + Apv \quad (8.158)$$

dove

$$\frac{\partial \Phi}{\partial t} = \frac{\partial U}{\partial t} - T \frac{\partial S}{\partial t} - S + Ap \frac{\partial v}{\partial t} \quad (8.159)$$

$$\frac{\partial \Phi}{\partial p} = \frac{\partial U}{\partial p} - T \frac{\partial S}{\partial p} + Av + Ap \frac{\partial v}{\partial p} \quad (8.160)$$

mediante le (73,a) e (73,b),

$$\begin{cases} S = -\frac{\partial \Phi}{\partial t} \\ U = \Phi - T \frac{\partial \Phi}{\partial t} - p \frac{\partial \Phi}{\partial p} \\ v = \frac{1}{A} \frac{\partial \Phi}{\partial p} \\ c_p = \frac{1}{A} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial t^2} \end{cases} \quad (8.161)$$

Si può pure continuare e esprimere le altre grandezze fisiche mediante  $\Phi$ .



Per un sistema di corpi le cui masse sono  $m_i$ , si ha

$$F = \sum m_i F_i \quad \Phi = \sum m_i \Phi_i \quad (8.162)$$

dove  $F_i$  e  $\Phi_i$  si riferiscono alle unità di massa. Queste uguaglianze derivano immediatamente dalle analoghe espressioni per l'energia interna  $U$  e per l'entropia  $S$  del sistema e dalle formule che determinano le grandezze  $F$  e  $\Phi$ .

Considereremo ora le proprietà della funzione  $F = U - TS$  e giustificheremo la denominazione di energia libera che le è stata attribuita. Helmholtz scompone l'energia totale  $U$  del sistema in due parti, ponendo  $U = F + G$  e chiamando  $G$  energia legata. È necessario osservare che le due designazioni di energia libera e legata hanno senso solo per trasformazioni isoterme, cioè nelle trasformazioni in cui la temperatura del sistema non varia. Si ha evidentemente  $G = TS$  e inoltre

$$\begin{cases} dF = dU - TdS - SdT \\ dG = TdS + SdT \end{cases} \quad (8.163)$$

Indichiamo con  $L$  il lavoro esterno effettuato dal sistema; è preferibile adottare una lettera particolare  $R$ , per il valore negativo di  $L$ , cioè per il lavoro delle forze esterne spese sul sistema. Oltre alla formula  $dQ = dU + dL$ , scriveremo quindi anche  $dQ = dU - dR$ . La disuguaglianza fondamentale  $dQ \leq TdS$  dà

$$\begin{cases} dU - TdS \leq dR \\ dU - TdS \leq -dL \end{cases} \quad (8.164)$$

si ha allora, dalla (75)

$$\begin{cases} dF \leq -dL - SdT \\ dF \leq dR - SdT \end{cases} \quad (8.165)$$

$$dG \geq dQ + SdT \quad (8.166)$$

Per le trasformazioni isoterme, si avrà pertanto

$$dF \leq dR \quad (8.167)$$

$$-dF \geq dL \quad (8.168)$$

$$dG \geq dQ \quad (8.169)$$

Il segno di uguaglianza è, in tutte le formule che abbiamo scritto, relativo al caso delle trasformazioni reversibili. Siano  $F_1$  e  $G_1$  i valori iniziali,  $F_2$  e  $G_2$  i nuovi valori delle grandezze  $F, G$ . Dalle (78,a), (78,b), (78,c), si ha

$$F_2 - F_1 \leq R \quad (8.170)$$

$$F_1 - F_2 \geq L \quad (8.171)$$

$$G_2 - G_1 \geq Q \quad (8.172)$$

Si vede così che, nelle trasformazioni isoterme del sistema:

1. *Tutto il lavoro esterno  $L$ , compiuto da un sistema, si effettua esclusivamente a spese della riserva di energia libera, come in una trasformazione reversibile: raggiunge quindi il suo minimo in una tale trasformazione reversibile.*

2. *Il lavoro  $R$  delle forze esterne non speso completamente, per l'incremento della riserva di energia libera, come in una trasformazione reversibile: raggiunge quindi il suo minimo in una tale trasformazione reversibile.*

3. *Tutto il calore affluente è impiegato per l'incremento della riserva di energia legata.*

Le formule (77,a) e (77,b) mostrano che:

4. A ogni incremento di temperatura, una parte  $SdT$  dell'energia libera si cambia in energia legata. L'entropia  $S$  ha quindi, per così dire, il carattere di una capacità termica dell'energia legata.

I primi tre teoremi spiegano la terminologia introdotta da Helmholtz; ma faremo osservare ancora una volta che questa terminologia ha senso solo per le trasformazioni isoterme. Nelle trasformazioni adiabatiche ( $dQ = 0$ ), il lavoro  $dL$  è compiuto in parte a spese dell'energia libera  $F$  e in parte a spese dell'energia legata  $G$ ; nel raffreddamento, che accompagna una tale trasformazione, la quantità di calore  $SdT$  passa in effetti da  $G$  in  $F$ .

Siccome tutto il lavoro esterno è compiuto, nelle trasformazioni isoterme, a spese dell'energia libera  $F$ , vediamo che  $F$  rappresenta il lavoro massimo compiuto nelle trasformazioni isoterme, quando queste sono percorse in modo reversibile. La formula

$$F = U + T \frac{\partial F}{\partial t} \quad (8.173)$$

che risulta dalla (72), ci dà, nella sua forma più semplice, la relazione tra una riserva di energia interna  $U$  e il lavoro massimo, che può essere ottenuto a spese di questa riserva nelle trasformazioni isoterme.

Indicheremo, per terminare questo paragrafo, e prima di passare alle nuove idee che si sono introdotte nella Termodinamica con i lavori di Gibbs, quale è l'origine della nozione di potenziale termodinamico, quali forme diverse essa può prendere con un cambiamento di variabili indipendenti, e infine quale generalizzazione può ricevere quando la natura meccanica del sistema è qualunque.

Sia un sistema il cui stato è completamente determinato da  $n$  coordinate meccaniche  $x_1, x_2, \dots, x_n$  e dalla temperatura assoluta  $T$  supposta uniforme in tutto il sistema; indicando con  $X_1, X_2, \dots, X_n$  le componenti generalizzate della forza esterna, si avrà

$$dL = X_1 dx_1 + X_2 dx_2 + \dots + X_n dx_n$$

e di conseguenza, in una trasformazione reversibile,

$$dU = TdS - X_1 dx_1 - X_2 dx_2 - \dots - X_n dx_n \quad (8.174)$$

L'energia interna  $U$  e l'entropia  $S$  dipendono solo dallo stato del sistema, cioè da  $T, x_1, \dots, x_n$ ; ma questo stato può anche essere definito con le variabili  $S, x_1, \dots, x_n$  e l'energia e la temperatura sono allora funzioni di questi nuovi parametri. L'espressione (78,h) corrisponde a quest'ultima scelta delle variabili indipendenti e mostra che

$$\frac{\partial U}{\partial S} = T \quad \frac{\partial U}{\partial x_1} = -X_1, \dots, \frac{\partial U}{\partial x_n} = -X_n$$

dove  $U$  è considerato come funzione dei parametri  $S, x_1, x_2, \dots, x_n$ ; tutte le proprietà termodinamiche del sistema sono quindi espresse dalle derivate parziali dell'energia interna  $U$ , che può essere vista come il potenziale termodinamico del sistema, quando si predono per variabili indipendenti le coordinate meccaniche  $x_1, x_2, \dots, x_n$  e l'entropia  $S$ .

Cerchiamo le funzioni  $\mathcal{J}$ , che svolgono il ruolo di potenziale termodinamico, quando si scelgono altre variabili indipendenti; distingueremo queste funzioni con indici indicanti la scelta fatta delle variabili, di modo che avremo, per esempio  $J_{S,x} = U$ .

1. Siano  $T, x_1, \dots, x_n$  le variabili indipendenti; ponendo  $J_{T,x} = U - TS$ , abbiamo dalla (78,h),

$$dJ_{T,x} = -SdT - X_1 dx_1 - X_2 dx_2 - \dots - X_n dx_n$$

ritroviamo quindi l'energia libera  $F$  di Helmholtz.

2. Siano  $T, x_1, \dots, x_n$  le variabili indipendenti: bisogna prendere allora

$$J_{T,X} = U - TS + X_1x_1 + \dots + X_nx_n$$

per ottenere, dalla (78,h),

$$dJ_{T,X} = -SdT + x_1dX_1 + \dots + x_ndX_n$$

e ritrovare il potenziale termodinamico da noi indicato con  $\Phi$ .

3. Siano infine  $S, x_1, x_2, \dots, x_n$  le variabili indipendenti; il potenziale termodinamico corrispondente è, come si vede facilmente

$$J_{S,X} = U + X_1x_1 + \dots + X_nx_n$$

Con considerazioni del tutto simili, possiamo ottenere i potenziali termodinamici relativi a un corpo deformabile. Siano  $e_1, e_2, e_3, g_1, g_2, g_3$  le sei componenti della deformazione e  $N_1, N_2, N_3, T_1, T_2, T_3$  le sei componenti dello sforzo in un punto; il lavoro di deformazione compiuto sul corpo è riferito all'unità di volume del corpo non deformato,  $U$  e  $S$  l'energia interna e l'entropia riferite all'unità di massa, si avrà quindi

$$dU = TdS + \frac{1}{\rho}(N_1de_1 + \dots + T_1dg_1 + \dots) \quad (8.175)$$

Introducendo il potenziale termodinamico  $F = U - TS$ , si avrà

$$dF = -SdT + \frac{1}{\rho}(N_1de_1 + \dots + T_1dg_1 + \dots)$$

Da ciò, i prodotti  $\rho U$  e  $\rho F$  significano i potenziali elastici considerati abitualmente, che sono riferiti all'unità di volume non deformato e sono espressi in funzione delle deformazioni e dell'entropia o della temperatura. È facile formare i potenziali termodinamici analoghi ai potenziali  $J_{T,X}$  e  $J_{S,X}$ . Scrivendo le condizioni di integrabilità delle espressioni differenziali così dedotte da (78,i), si troveranno le relazioni interessanti stabilite da P. G. Tait (1868) e sottoposte alla prova dell'esperienza da Joule e Edlund.

## 20. Sistemi il cui stato è definito da variabili che comprendono parametri diversi dalle variabili termodinamiche ordinarie. Le condizioni di equilibrio e di stabilità

Uno dei principali risultati dei lavori di Gibbs, Helmholtz, Duhem e Planck, i più caratteristici della nuova era della Termodinamica, consiste nell'applicazione dei metodi propri a questa scienza al caso di sistemi il cui stato è definito da variabili, che comprendono parametri diversi dalle variabili ordinarie, cioè altre, per esempio, da due delle tre variabili  $p, v, t$ . Ci limiteremo a due esempi.

Supponiamo che un peso determinato di  $IH$  sia portato allo stato gassoso, avendo luogo una dissociazione secondo la formula  $2IH = I^2 + H^2$ . Il numero  $\mu$  di molecole scomposte è una grandezza variabile, caratteristica dello stato dato della sostanza. Un altro esempio è fornito da un sistema, formato da un sale non disciolto, in una soluzione satura dello stesso sale, e dal vapore del solvente al di sopra della soluzione. Anche le quantità di sale e vapore non disciolti sono variabili caratteristiche dello stato del sistema considerato.

Per un tale sistema, si possono immaginare variazioni di nuovi parametri dei valori dati di  $v$  e  $t$ , o di  $\mu$  e  $t$ , e chiedersi quali tipi di variazioni sono effettivamente possibili e a quali condizioni

devono soddisfare i parametri, in modo che il sistema si trovi in un equilibrio interno stabile. Consideriamo innanzitutto la prima questione, relativa alle possibili variazioni,

Caso I. Le variabili  $t$  e  $v$  hanno valori dati, altrimenti detto gli altri parametri possono variare solo in modo isotermico e isometrico. Dalla (76), abbiamo la formula generale

$$dU - TdS \leq dR \quad (8.176)$$

Per  $v = \text{cost}$ ,  $dR = 0$ ;  $T = \text{cost}$ , dà quindi

$$d(U - TS) \leq 0$$

cioè

$$dF \leq 0 \quad (8.177)$$

*Quando  $v$  e  $t$  sono dati, si possono produrre, nel sistema, solo variazioni per le quali l'energia libera resta invariata o decresce.* Un aumento dell'energia libera è impossibile.

Caso II. Le variabili  $t, p$  hanno valori dati, altrimenti detto la variazione degli altri parametri può avvenire solo in modo isotermico e isobaro. Nella (79), bisogna porre  $dR = -Apdv$  e otteniamo, per  $p$  e  $t$  costanti,

$$d(U - TS + Apv) \leq 0$$

cioè

$$d\Phi \leq 0 \quad (8.178)$$

*Quando  $t$  e  $p$  sono dati, si possono produrre, nel sistema solo variazioni per le quali il potenziale termodinamico  $\Phi$  rimane invariato o decresce.*

Un aumento di tale potenziale è impossibile.

Passiamo ora alla questione fondamentale delle condizioni di equilibrio del sistema.

Abbiamo già introdotto la nozione di equilibrio di un sistema. Essendo differenti trasformazioni immaginabili nel sistema in certe condizioni date, cioè per  $v, t$  o  $p$  dati, si tratta di stabilire, per ognuna di queste trasformazioni, la condizione di equilibrio corrispondente, altrimenti detta la condizione che deve essere soddisfatta perché la trasformazione considerata non avvenga.

Abbiamo visto che una trasformazione qualunque in un sistema non è praticamente reversibile a meno che, durante essa, il sistema si discosti infinitamente poco dallo stato di equilibrio (rispetto a questa trasformazione). L'equilibrio è quindi la condizione di reversibilità; concludiamo viceversa, *la reversibilità di possibili trasformazioni è condizione di equilibrio*. In effetti, qualunque sia il caso di equilibrio di un sistema che possiamo immaginare, trasformazioni infinitamente piccole sono possibili tanto in una direzione quanto nell'altra, per una perturbazione infinitamente piccola di questo equilibrio. Se, ad esempio, il numero di molecole decomposte di  $IH$  è minore del numero per cui il sistema è in equilibrio, questo numero può aumentare, ma non diminuire: quando, invece, viene raggiunto lo stato di equilibrio, possiamo aumentare o diminuire questo numero, facendo variare infinitamente poco lo stato del sistema.

Applichiamo quanto detto ai due casi ai quali si riferiscono le formule (8a,a,b); la condizione di reversibilità è determinata dai segni di uguaglianza in queste formule e otteniamo di conseguenza le importanti proposizioni:

I. Quando  $t$  e  $v$  sono assegnate, il sistema si trova in equilibrio, rispetto a ogni trasformazione immaginabile, se la condizione

$$dF = 0 \quad (8.179)$$

è soddisfatta per una tale trasformazione infinitamente piccola.

II. Quando  $t$  e  $p$  sono assegnate, il sistema si trova in equilibrio, rispetto a ogni trasformazione immaginabile, se la condizione

$$d\Phi = 0 \quad (8.180)$$

è soddisfatta per una tale trasformazione infinitamente piccola.

I differenziali  $dF$  e  $d\Phi$  si riferiscono alle variazioni del sistema, immaginabili nelle condizioni date ( $t$  e  $v$  oppure  $t$  e  $p$  costanti) e compatibili con le condizioni interne, cioè con le relazioni che esistono tra gli altri parametri. Così, le variazioni delle quantità  $HI$ ,  $I^2$ ,  $H^2$  sono sottoposta alla condizione che la somma delle masse deve restare costante e che il numero delle molecole  $I^2$  deve essere uguale al numero delle molecole  $H^2$ . Nell'altro esempio che abbiamo citato, la massa del sale non sciolto, più quella del sale disciolto deve rimanere costante; non è così per la massa del solvente, più quella del vapore.

Si possono per altra via le uguaglianze (81,a) e (81,b). Il sistema si troverà evidentemente in equilibrio stabile, se tutte le variazioni immaginabili sono impossibili, cioè danno  $dF > 0$  o  $d\Phi > 0$ . Ne segue che il sistema sarà in equilibrio, quando  $F$  o  $\Phi$  raggiungeranno il loro minimo, ciò che è espresso dalle uguaglianze (81,a) e (81,b). Risulta evidentemente da ciò che  $dF = 0$  o  $d\Phi = 0$  è una condizione sufficiente per l'equilibrio, ma non una condizione necessaria. Si osservano, infatti, casi di equilibrio nei quali  $F$  o  $\Phi$  non sono minimi, soltanto l'equilibrio è instabile e facilmente eliminato nel verso in cui  $F$  o  $\Phi$  diminuiscono.

Nel suo celebre lavoro sull'equilibrio dei sistemi chimici (1878) Gibbs ha assunto come punto di partenza, per quanto concerne l'equilibrio e la stabilità di un sistema isolato da ogni influenza esterna, un criterio che può assumere le due forme equivalenti seguenti:

I. *Per l'equilibrio di un sistema isolato, è necessario e sufficiente che, in tutte le possibili variazioni del sistema, che non alterano la sua energia, la variazione dell'entropia sia nulla o negativa*, ciò si può scrivere

$$(\partial S)_U \leq 0 \quad (8.181)$$

II. *Per l'equilibrio di un sistema isolato, è necessario e sufficiente che, in tutti i cambiamenti di stato possibili del sistema, che non fanno variare la sua entropia, la variazione della sua energia sia nulla o positiva*, ciò si può scrivere

$$(\partial U)_S \geq 0 \quad (8.182)$$

La prima proposizione si riferisce evidentemente a un sistema assolutamente chiuso; nella seconda, Gibbs intende per sistema isolato un sistema tra il quale e il mondo esterno non si può produrre nessun altro scambio di energia se non uno scambio di calore.

L'equivalenza di queste due proposizioni si dimostra osservando che è sempre possibile sia aumentare sia diminuire insieme l'energia e l'entropia fornendo o togliendo calore a una parte qualunque del sistema. Supponiamo che la condizione (83) sia soddisfatta, senza che la condizione (82) lo sia. Se la condizione (82) non è soddisfatta, vi sarà qualche variazione dello stato del sistema per il quale

$$\partial S > 0 \quad e \quad \partial U = 0$$

Diminuendo, dopo questa variazione, insieme l'energia e l'entropia del sistema, potremo arrivare a uno stato per il quale l'insieme di due variazioni subite dal sistema soddisferà alla doppia relazione

$$\partial S = 0 \quad e \quad \partial U < 0$$

cioè che, contrariamente all'ipotesi iniziale, la relazione (83) non è soddisfatta.

Inversamente, se la condizione (82) fosse soddisfatta, senza che la condizione (83) lo sia, vi sarebbe un cambiamento dello stato del sistema per il quale

$$\partial U < 0 \quad e \quad \partial S = 0$$

da cui si dedurrebbe che ne esiste uno per il quale si ha la relazione

$$\partial U = 0 \quad e \quad \partial S > 0$$

cioè che, contrariamente all'ipotesi iniziale, la condizione (82) non sarà soddisfatta.

Quando si tratta solo di esprimere l'equilibrio, le variazioni  $\partial U, \partial S$  possono essere sostituite dai differenziali  $dU, dS$ ; ma, per la distinzione delle diverse specie di equilibrio rispetto alla loro stabilità, gli infinitesimi di ordine superiore non essere trascurati, ed è in quest'ultimo caso che impiegheremo il segno di variazione  $\delta$ . Mediamente questa convenzione, è possibile esprimere la condizione necessaria e sufficiente di diverse specie di equilibrio nel modo seguente.

Per l'equilibrio stabile, si hanno le due relazioni equivalenti

$$(\partial S)_U < 0 \quad o \quad (\partial U)_S > 0$$

Per l'equilibrio indifferente, basterà che, in qualche cambiamento del sistema, si abbia la relazione

$$(\partial S)_U = 0 \quad o \quad (\partial U)_S = 0$$

mentre, per il maggior numero, si ha

$$(\partial S)_U < 0 \quad o \quad (\partial U)_S > 0$$

e per l'equilibrio instabile, si dovrà avere qualche cambiamento che soddisfi la relazione

$$(\partial S)_U > 0$$

e anche qualcuno per il quale

$$(\partial U)_S < 0$$

mentre, per il maggior numero, si ha

$$(\partial S)_U \leq 0 \quad o \quad (\partial U)_S \geq 0$$

Gibbs dimostra innanzitutto che le condizioni di cui sopra sono sufficienti. Useremo qui la traduzione di Le Chatelier delle considerazioni di Gibbs. Supponiamo, in primo luogo, che il sistema sia in uno stato tale la sua entropia sia maggiore che in qualsiasi altro stato con la stessa energia; è ovviamente in equilibrio, perché qualsiasi cambio spontaneo provocherebbe, secondo l'ipotesi fatta, una diminuzione di energia, cosa impossibile in un sistema isolato. Si può aggiungere che un tale equilibrio è stabile, perché nessuna causa infinitamente piccola (relativa sia a un cambiamento dello stato iniziale, sia all'azione di un corpo esterno) può determinare un cambiamento finito di stato, che sarebbe poi accompagnato da una diminuzione finita dell'entropia o di un aumento finito dell'energia.

Sia ora un sistema avente la massima entropia compatibile con la sua energia, e, di conseguenza, la più piccola energia compatibile con la sua entropia, ma che esistano altri stati dello stesso sistema che possiedano la stessa entropia e la stessa energia. È impossibile che nessuna massa in presenza si metta in movimento, poiché una parte dell'energia trovandosi allora sotto forma di energia viva, uno stato del sistema identico, sotto tutti gli altri rapporti, allo stato attuale ma essendo a riposo, avrebbe, per la stessa entropia, un'energia minore, il che è contrario al dato. (Questo ragionamento tuttavia non può essere applicato ai moti interni di una massa, nel caso della diffusione per esempio, poiché le quantità di moto di questi spostamenti di verso contrario si compensano tra loro). Né ci può essere in queste condizioni di scambio di calore per conduzione, perché risulterebbe, contrariamente all'ipotesi fatta, un aumento di entropia, il calore sempre discendendo dai corpi più caldi ai corpi più freddi. Ogni scambio di calore per radiazione è pure impossibile. È quindi dimostrato che la condizione di equilibrio enunciata è sufficiente almeno per quanto concerne il movimento e il calore; ma, per dimostrare che è così per quanto riguarda gli spostamenti per diffusione, i cambiamenti chimici e molecolari che si possono compiere senza essere accompagnati né seguiti da movimenti di massa, né di scambi

di calore, basta ricorrere a considerazioni di un ordine più generale. Le considerazioni seguenti sembrano, secondo Gibbs, giustificare la convinzione che la condizione di equilibrio è in ogni stato di causa sufficiente.

Supponiamo, per mettere alla prova la validità di questa ipotesi, che un sistema possa avere la più grande entropia compatibile con la sua energia senza essere in equilibrio. Vi saranno allora dei cambiamenti nel sistema, ma non potranno essere accompagnati da alcuna cambiamento di entropia, né di energia, e la condizione prima che l'entropia del sistema abbia il valore più grande compatibile con la sua energia, sussisterà pienamente.

Consideriamo un cambiamento effettuato in un tempo molto breve perché possa essere considerato come uniforme durante questo intervallo di tempo. Questo tempo deve essere scelto in modo che la velocità del cambiamento non sia infinitamente piccola, cosa sempre facile, perché la velocità non possa essere infinitamente piccola se non per certi valori singolari del tempo. Nessun cambiamento dello stato del sistema, non alterante il valore della sua energia e iniziante a partire dallo stato supposto del sistema all'inizio del breve periodo di tempo considerato, non può far crescere la sua entropia. Sarà allora possibile, con una leggera modifica nelle condizioni del fenomeno, fare in modo che cambiamenti identici o almeno molto vicini a quelli che si presume di effettuare, comportino necessariamente una diminuzione di entropia senza variazione di energia, ciò che rende tali cambiamenti impossibili. Queste trasformazioni possono essere apportate sia nel valore delle variabili che definiscono lo stato del sistema, sia in quello delle costanti che definiscono la sua natura, sia nella forma delle funzioni che esprimono le sue leggi, purché nessuna di queste trasformazioni sia contraria ai principi della Termodinamica. Per esempio, si potrà modificare la pressione o la temperatura, la composizione di diversi corpi del sistema, o, se nessuna delle trasformazioni che possono essere effettuate basta a portare il risultato cercato, si potranno ammettere modifiche nelle proprietà delle diverse sostanze, a condizione di un uscire dalle leggi generali della materia. Se esistesse allora nel sistema inizialmente considerato una tendenza qualunque al cambiamento, questa sarebbe una tendenza che potrebbe essere annullata o una trasformazione infinitamente piccola nelle condizioni del fenomeno. Questa ipotesi è ammissibile; bisogna quindi ammettere che, in tutti i casi, un sistema è in equilibrio, quando ha la massima entropia compatibile con la sua energia, oppure, la più piccola energia compatibile con la sua entropia.

Le stesse considerazioni valgono ovviamente per il caso in cui un sistema è in uno stato per il quale si ha la relazione  $\partial S \leq 0$ , in tutte le variazioni infinitamente piccole possibili per le quali  $\partial U = 0$ , anche se l'entropia non ha il valore minimo che può assumere per la stessa energia (Gibbs qui attribuisce alla parola possibile un significato non molto diverso da quello solitamente dato alla parola reversibile).

L'unico caso in cui resta da provare che la condizione di equilibrio è sufficiente è quello in cui  $dS \leq 0$ , in tutti i cambiamenti che lasciano l'energia invariata, sebbene, in alcuni di questi cambiamenti,  $\partial S > 0$ , cioè quando il valore dell'entropia è si presenta in determinate rapporti con i caratteri di un minimo. In questo caso, le considerazioni precedentemente sviluppate da Gibbs non possono essere utilizzate senza alcune modifiche, perché il cambiamento di stato può essere, all'inizio, infinitamente lento, ed è solo all'origine del cambiamento che si applica la relazione  $dS \leq 0$ . Ma le derivate di qualsiasi ordine, prese rispetto al tempo, delle grandezze che determinano lo stato del sistema, sono funzioni continue delle stesse quantità. Nessuna di queste derivate può avere un valore diverso da zero per lo stato del sistema in cui  $(\partial S)_U \leq 0$ . Altrimenti sarebbe generalmente possibile, come prima, modificare infinitamente poco certe condizioni, in modo da rendere impossibile un cambiamento simile, o quasi simile a quello che si suppone avvenga; questa modifica infinitamente piccola delle condizioni comporterebbe una variazione finita nella grandezza delle derivate che prima avevano valori finiti, o in alcune derivate di ordine inferiore, che sarebbe contrario alla continuità di cui abbiamo diritto di ammettere l'esistenza. Tali considerazioni sembrano autorizzare a considerare, come un caso di equilibrio teorico, quello

qui prospettato, sebbene questo equilibrio palesemente instabile non possa realizzarsi.

Resta ora da dimostrare che la condizione enunciata è in ogni stato una condizione necessaria dell'equilibrio. Ciò vale ovviamente ogniquale volta le tendenze attive del sistema si controbilanciano in modo tale che tutti i cambiamenti, eccetto quelli esclusi dall'enunciato della condizione di equilibrio, possano avvenire in un modo reversibile (cioè nelle due direzioni opposte), partendo da stati del sistema infinitamente vicini a quello previsto.

In queste condizioni, si può astrarre dal segno della disuguaglianza e scrivere che la condizione di un simile equilibrio è

$$(dS)_U = 0 \quad o \quad (dU)_S = 0$$

Ma, per provare che la condizione enunciata è in tutti i casi necessari, bisogna stabilire che, in ogni sistema, non trasformantesi spontaneamente quando è isolato, i cambiamenti infinitamente piccoli del suo stato, non comportino spostamento di alcuna parte, anche infinitamente piccola della sua materia, che diminuirebbe la sua energia di una quantità che non è infinitamente piccola rispetto alle quantità che determinano lo stato di questo sistema, senza far variare l'entropia - o se il sistema ha alcune delle sue parti isolate dal punto di vista termico - senza alterare l'entropia delle parti simili, sono impedita da forze passive o da resistenze analoghe all'attrito.

Poiché le variazioni considerate dello stato del sistema sono capaci di diminuire la sua energia senza alterare la sua entropia, bisogna ammettere che è possibile, almeno teoricamente, produrre il cambiamento in questione con qualche processo forse molto indiretto, che permette di raccogliere una certa quantità di lavoro (in eccesso su quello speso per provocare la trasformazione del sistema). Si può quindi ammettere che le forze attive, le tendenze del sistema favoriscono il cambiamento in questione e che l'equilibrio sussiste solo perché questo cambiamento è impedito dalle resistenze passive.

Le considerazioni precedenti bastano a stabilire la validità delle condizioni dell'equilibrio che sono stati formulati. Le condizioni di stabilità possono facilmente essere dedotte da quelle dell'equilibrio.

Abbiamo visto che la condizione necessaria e sufficiente per l'equilibrio di un sistema è

$$dF \geq 0 \tag{8.183}$$

a temperatura costante. È interessante mostrare direttamente l'equivalenza delle condizioni (83) e (83,a), quando esse sono applicate a un sistema la cui temperatura è uniforme in tutta la sua estensione.

Se qualche cambiamento di stato di un simile sistema non soddisfa alla (83), si avrà per queste variazioni

$$dU < 0 \quad e \quad dS = 0$$

Se la temperatura del sistema durante il suo stato variabile non è uniforme, non può evidentemente aumentare la sua entropia senza modificare la sua energia, lasciando passare il calore da parti più calde alle più fredde. Lo stato avente la massima entropia, per un'energia data  $U + dU$ , sarà necessariamente uno stato di temperatura uniforme. Per questo stato (considerato come un cambiamento dello stato iniziale)

$$dU < 0 \quad e \quad dS > 0$$

di conseguenza, poiché si può contemporaneamente diminuire l'energia e l'entropia raffreddando il sistema, vi sarà uno stato di temperatura uniforme (considerato come un cambiamento dello stato iniziale) per il quale

$$dU < 0 \quad e \quad dS = 0$$



Si può pertanto concludere che per sistemi a temperatura inizialmente uniforme, la condizione (83) non sarà alterata, se si limitano i cambiamenti a quelli concernenti l'uniformità della temperatura.

Se limitando allora agli stati di temperatura uniforme, si avrà per differenziazione

$$dU - FdS = dF + SdT \quad (8.184)$$

Vi sono evidentemente dei cambiamenti del sistema (prodotti da riscaldamento o raffreddamento), per i quali

$$dU - TdS = 0 \Rightarrow dF + SdT = 0$$

senza che né  $dS$  né  $dT$  abbiano un valore nullo. Ciò basta a mostrare che la condizione (83) è equivalente a

$$dU - TdS \geq 0$$

e, dalla (83,b) che le due ultime condizioni sono equivalenti.

L'equivalenza della condizione  $d\Phi \geq 0$  (per  $T$  e  $p$  invariate) con la (83) si stabilirà facilmente con considerazioni simili.

P. Duhem (1894) ha studiato la stabilità di un sistema, basandosi sul criterio di Dirichlet nella Dinamica. La stabilità dipende da variazioni infinitamente piccole del secondo ordine nel potenziale termodinamico, quando le variabili che definiscono lo stato del sistema subiscono variazioni infinitamente piccole del primo ordine: l'espressione analitica delle condizioni di stabilità include pertanto le derivate parziali del secondo ordine del potenziale termodinamico. Se il sistema è soggetto a forze esterne, che hanno un potenziale  $P$ , il sistema è stabile rispetto a tutte le variazioni adiabatiche, quando  $U + P$  è minimo, ed è stabile rispetto a tutte le variazioni isoterme, quando  $U - TS + P$  è minimo.

Come abbiamo già detto, torneremo più avanti, a proposito del principio di Le Chatelier-Braun, sulle precedenti considerazioni relative alle condizioni di equilibrio e stabilità, e considereremo in particolare le disuguaglianze da cui si può dedurre questo principio in diversi modi.

Abbiamo accennato più volte che è Gibbs che, tra tutti gli autori, ha più progredito nella generalizzazione delle proposizioni fondamentali della Termodinamica e nell'ampliamento del campo a cui queste proposizioni possono essere applicate. Diremo qui alcune parole su queste ricerche di Gibbs, di cui consigliamo lo studio ai lettori che desiderano approfondire la Termodinamica moderna.

Chiamiamo *fasi* le parti di un sistema che sono separabili meccanicamente (torneremo su questo concetto in modo più preciso nell'ultimo Capitolo). Ogni fase può essere costituita da diverse sostanze e una stessa sostanza può entrare in differenti fasi. Siano  $m'_1, m''_1, m'''_1, \dots$  le quantità di materia nella prima fase;  $m'_2, m''_2, m'''_2, \dots$  quelle nella seconda fase, in modo generale  $m'_i, m''_i, m'''_i, \dots$  le quantità nella  $i$ -esima fase, gli stessi accenti superiori si riferiscono alla stessa sostanza. Gibbs comprende, tra le trasformazioni del sistema, il passaggio di una sostanza da una fase a un'altra (fusione, solidificazione, vaporizzazione, soluzione, dissociazione, ecc.) e, indicando con  $dU$  la variazione di energia del sistema in una variazione infinitamente piccola dello stato, pone

$$dU = TdS - Apdv + \sum \pi'_i dm'_i + \sum \pi''_i dm''_i + \dots \quad (8.185)$$

Ogni sommatoria corrisponde evidentemente a una stessa fase. Gibbs chiama le funzioni  $\pi'_i, \pi''_i, \dots$  riferite all'unità di massa delle sostanze considerate, i potenziali di queste sostanze; Helm le chiama intensità; l'espressione oggi più usata è quella di potenziali chimici. Differenziando

$$\Phi = U - TS + Apv$$

si ha

$$d\Phi = dU - TdS + Apdv - SdT + Avdp$$

da cui, dalla (84),

$$d\Phi = -TdS + Avdp + \sum \pi'_i dm'_i + \sum \pi''_i dm''_i + \dots$$

Se il sistema deve essere in equilibrio a una temperatura data ( $dT = 0$ ) e a una pressione data ( $dp = 0$ ), cioè se non avviene alcun passaggio di sostanza da una fase a un'altra, si ha, dalla (81,b),

$$\sum \pi'_i dm'_i + \sum \pi''_i dm''_i + \dots = 0 \quad (8.186)$$

Bisogna aggiungere le condizioni:

$$\begin{cases} dm'_1 + dm'_2 + dm'_3 + \dots = 0 \\ dm''_1 + dm''_2 + dm''_3 + \dots = 0 \\ \dots\dots\dots \end{cases}$$

*I potenziali chimici devono, per ogni sostanza, possedere lo stesso valore in tutte le fasi del sistema.*

Ci limiteremo a queste sommarie indicazioni sui lavori di Gibbs; signaleremo ancora le sue ricerche estremamente interessanti sulle superfici termodinamiche.

## 21. L'interpretazione meccanica del secondo principio

Abbiamo esposto in questo capitolo i fondamenti della Termodinamica e abbiamo cercato di familiarizzare il lettore con le relazioni che esistono tra le grandezze più importanti ivi incontrate. Siamo ovviamente lontani dall'aver esaurito il punto di vista teorico e in particolare non abbiamo affrontato il complesso tema dell'*interpretazione meccanica del secondo principio*; ci occuperemo rapidamente, per finire, di questo tema, di cui daremo una bibliografia dettagliata di seguito.

Se ammettiamo che il calore consiste essenzialmente in movimenti meccanici particolari e forse complicati delle parti ultime della materia, sorge subito l'idea che deve essere possibile dedurre il secondo principio della Termodinamica, dalle equazioni della Meccanica razionale. Boltzmann (1866 e 1877), Clausius (1870) e Szily (1872) furono i primi ad affrontare questa questione, poi Losschmidt, Recknagel, W. A. Michelson (di Mosca), Oppenheim, J. J. Muller, Ledieu, G. H. Bryan (1900), Einstein (1902) e altri. Helmholtz (1884) prese come punto di partenza la teoria dei sistemi monociclici, già considerata, sebbene in forma più particolare, da W. J. M. Rankine (1855, 1875), e successivamente studiata da Hertz nei suoi Principi di Meccanica.

Le prime ricerche di Boltzmann furono condotte lungo un percorso che ricorda quello seguito in meccanica per stabilire il principio di minima azione. Le opere di Clausius e Szily si basano sul principio di d'Alembert o su quello di Hamilton e contengono l'ipotesi più o meno chiaramente formulata che i movimenti calorici siano moti che si potrebbero chiamare stazionari o quasi periodici.

In precedenza, Clausius (1862) aveva intrapreso una strada molto più generale, partendo dal presupposto che *tutto il lavoro meccanico svolto a spese del calore, in un cambiamento di stato reversibile infinitamente piccolo di un corpo, è proporzionale alla temperatura assoluta  $T$  alla quale si verifica questa modifica*. Abbiamo visto che  $dQ = dW + dP + dL$ , dove  $dP$  e  $dL$  sono spesi per la produzione del lavoro interno e del lavoro esterno e dove  $dW + dP = dU$ . Clausius introduce una nuova grandezza  $Z$  che chiama disgregazione e che misura il grado di coesione degli elementi della sostanza, o ancora il grado di divisione del corpo. Così, ad esempio, la disgregazione di un corpo è maggiore allo stato liquido che allo stato solido, e maggiore allo stato gassoso che allo stato liquido. Clausius ammette che il lavoro impiegato per l'aumento  $dZ$  della disgregazione è proporzionale a  $T$ , cioè come scrive, essendo  $K$  fattore di proporzionalità,

$$dP + dL = AKTdZ \quad (8.187)$$

o, dividendo per  $T$ :

$$\frac{dP + dL}{T} = AKdZ \quad (8.188)$$

Clausius si è più pienamente basato sui principi della Meccanica nelle considerazioni seguenti. Sia un sistema di punti materiali che supporremo liberi (essendo tutti i legami sostituiti da forze); indichiamo con  $r$  la distanza all'origine degli assi di riferimento del punto del sistema le cui coordinate sono  $x, y, z$ ; moltiplicando rispettivamente le equazioni del moto per  $x, y, z$  e sommando, si ha:

$$\frac{1}{4} \frac{d}{dt} \sum m \frac{dr^2}{dt} = \frac{1}{2} \sum mv^2 + \frac{1}{2} \sum (Xx + Yy + Zz)$$

essendo  $X, Y, Z$  le componenti della forza che agisce sul punto di massa  $m$  e  $v$  la sua velocità; si può ancora scrivere questa equazione, che è dovuta a Yvon Villarceau (1872):

$$\frac{dR}{dt} = T - V$$

ponendo

$$R = \frac{1}{4} \sum m \frac{dr^2}{dt} \quad T = \frac{1}{2} \sum mv^2 \quad V = -\frac{1}{2} \sum (Xx + Yy + Zz)$$

$T$  è la forza viva del sistema, e  $V$  ciò che Clausius ha chiamato il viriale delle forze che agiscono su questo sistema. Integrando tra due istanti  $t_0$  e  $t_1$ , si ha

$$R_1 - R_0 = \int_{t_0}^{t_1} T dt - \int_{t_0}^{t_1} V dt$$

se il membro di sinistra oscilla tra limiti infinitamente vicini, quanto  $t_1 - t_0$  è infinitamente grande, e se si indica con  $T_m$  e  $V_m$  i valori medi che assumono allora  $T$  e  $V$ , si vede che  $T_m = V_m$ ; cioè, *la forza viva media è uguale al viriale medio*.

Molte considerazioni fisiche portano a credere che la temperatura assoluta di un corpo è la forza viva media che si trova valutata dal teorema di Clausius introdotta. Lasciemo da parte le conseguenze che si possono ricavare da questo teorema e il concetto di viriale, per indicare come Clausius giunge a una proposizione della stessa forma del secondo principio della Termodinamica.

Si vede facilmente che

$$\delta \int_{t_0}^{t_1} 2T dt = \left[ \sum m \left( \frac{dx}{dt} \delta x + \frac{dy}{dt} \delta y + \frac{dz}{dt} \delta z \right) \right]_{t_0}^{t_1} + \int_{t_0}^{t_1} \left\{ \delta T - \sum m \left( \frac{d^2x}{dt^2} \delta x + \frac{d^2y}{dt^2} \delta y + \frac{d^2z}{dt^2} \delta z \right) \right\} dt$$

D'altra parte, se  $P$  è l'integrale potenziale del sistema, si ha, dal principio di d'Alembert,

$$\sum m \left( \frac{d^2x}{dt^2} \delta x + \frac{d^2y}{dt^2} \delta y + \frac{d^2z}{dt^2} \delta z \right) + \sum \left( \frac{\partial P}{\partial x} \delta x + \frac{\partial P}{\partial y} \delta y + \frac{\partial P}{\partial z} \delta z \right) = 0$$

Ma dobbiamo aver considerato, nel presente studio, i parametri contenuti nell'energia potenziale. Quando si considera l'integrale di Hamilton, non si fanno variare questi parametri; ma qui, devono essere considerati come ciò che Helmholtz ha chiamato le coordinate controllabili del corpo. Il cambiamento di queste coordinate controllabili, che indicheremo con  $p$ , definisce il cambiamento visibile del corpo che si considera;  $x, y, z$  sono al contrario coordinate incontrollabili, relative alla posizione delle molecole. Da ciò, si ha

$$\partial P = \sum \left( \frac{\partial P}{\partial x} \partial x + \frac{\partial P}{\partial y} \partial y + \frac{\partial P}{\partial z} \partial z \right) + \sum \frac{\partial P}{\partial p} \partial p$$

e di conseguenza, si può scrivere

$$\delta \int_{t_0}^{t_1} 2T dt = \left[ \sum m \left( \frac{dx}{dt} \partial x + \frac{dy}{dt} \partial y + \frac{dz}{dt} \partial z \right) \right]_{t_0}^{t_1} + \int_{t_0}^{t_1} \left( \partial T + \partial P - \sum \frac{\partial P}{\partial p} \partial p \right) dt$$

Nella Termodinamica, si trascura in generale l'energia di movimento visibile del corpo, cioè la forza viva relativa alle coordinate controllabili. Si ha quindi

$$\sum \frac{\partial P}{\partial p} \partial p = -\partial L$$

dove  $\delta L$  significa il lavoro totale esterno, che è eseguito in un cambiamento delle coordinate controllabili. Ma, dal primo principio,

$$\partial Q = \partial T + \partial P + \partial L$$

si ottiene infine

$$\delta \int_{t_0}^{t_1} 2T dt = \left[ \sum m \left( \frac{dx}{dt} \partial x + \frac{dy}{dt} \partial y + \frac{dz}{dt} \partial z \right) \right]_{t_0}^{t_1} + \int_{t_0}^{t_1} \partial Q dt$$

Sia  $t_0 - t_1 = ni$  e introduciamo il valore medio  $T_m$ ; abbiamo

$$\delta (2niT_m) = \left[ \sum m \left( \frac{dx}{dt} \partial x + \frac{dy}{dt} \partial y + \frac{dz}{dt} \partial z \right) \right]_{t_0}^{t_1} + ni \partial Q_m$$

o

$$\frac{\partial Q_m}{T_m} = \partial \log (iT_m)^2 - \frac{\left[ \sum m \left( \frac{dx}{dt} \partial x + \frac{dy}{dt} \partial y + \frac{dz}{dt} \partial z \right) \right]_{t_0}^{t_1}}{niT_m}$$

Supponiamo che il movimento del sistema considerato di punti materiali sia tale che si possa scegliere  $i$  in modo che il secondo termine del secondo membro si annulli o decresca indefinitamente, quando  $n$  è infinitamente grande; si ha allora semplicemente

$$\frac{\partial Q_m}{T_m} = \partial \log (iT_m)^2$$

risultato di forma analoga a quello del secondo principio della Termodinamica.

Helmholtz è giunto a una conclusione dello stesso tipo con la considerazione dei sistemi monociclici. Un sistema ciclico è in genere un sistema che contiene uno o più moti chiusi su se stesso (ad esempio, uno o più moti rotatori). I parametri che definiscono i moti chiusi sono detti coordinate cicliche o incontrollabili; gli altri parametri sono le coordinate controllabili. Si suppone che l'energia cinetica e potenziale del sistema non dipendano dalle coordinate cicliche; l'energia cinetica è una funzione delle velocità relative alle coordinate cicliche; le velocità relative alle coordinate cicliche sono piccole così come le accelerazioni, per i due tipi di coordinate.

Siano  $q_a, q_b$  i parametri del movimento del sistema, dove gli indici  $a, b$  si riferiscono rispettivamente alle coordinate non cicliche e cicliche, e  $p_a, p_b$  le quantità di moto corrispondenti,  $P_a, P_b$  le componenti della forza esterna, nel senso che si adotta nelle equazioni di Lagrange. Indichiamo con  $U$  l'energia totale, che consideriamo come una funzione delle coordinate e delle quantità di moto, con  $T, P$  le energie cinetica e potenziale: le equazioni di Hamilton danno per i due tipi di coordinate

$$\frac{dq}{dt} = \frac{\partial U}{\partial p} = \frac{\partial T}{\partial p} \quad e \quad P = \frac{\partial U}{\partial p} = \frac{\partial p}{\partial t} + \frac{\partial U}{\partial p} = \frac{\partial U}{\partial q}$$

In virtù delle ipotesi introdotte relative a  $q_b$  nel tempo  $dt$ ,

$$dQ = \sum P_b dq_b = \sum \frac{dq_b}{dt} dp_b$$

L'energia cinetica  $T$  è una forma quadratica omogenea delle quantità di moto  $p_a, p_b$ ; pertanto

$$2T = \sum \left( p_a \frac{\partial T}{\partial p_a} + p_b \frac{\partial T}{\partial p_b} \right) = \sum \left( p_a \frac{dq_a}{dt} + p_b \frac{dq_b}{dt} \right)$$

o, trascurando  $\frac{dq_a}{dt}$ , conformemente alla nostra ipotesi,

$$2T = \sum p_b \frac{dq_b}{dt}$$

Per un sistema monociclico, abbiamo pertanto

$$\frac{dQ}{\frac{dq_b}{dt}} = dp_b \quad \frac{dQ}{T} = 2d \log p_b$$

Un certo numero di esempi di sistemi monociclici sono stati indicati da Boltzmann: ricorderemo, in particolare, il regolatore di Watt e la corrente di particelle che rappresenta un anello di Saturno.

La difficoltà, in queste teorie meccaniche, consiste nel definire l'equilibrio termico e nello spiegare l'irreversibilità. Per rimuovere questo ostacolo, Boltzmann (1877) utilizzò il metodo di ricerca che abbiamo chiamato statistico. Abbiamo visto che la tendenza espressa dal secondo principio si può considerare, nei fenomeni della natura, come una tendenza a passare da stati meno probabili ai più probabili. Boltzmann ha mostrato che, con questo approccio, l'entropia è il *logaritmo della probabilità* di un determinato stato, circa una costante.

Gibbs si è posto da un punto di vista molto più generale di quello di Boltzmann e ha mostrato che una molteplicità di sistemi dinamici possiede proprietà statistiche del tutto analoghe alle proprietà con le quali sono definite la temperatura e l'entropia. Abbiamo indicato che il coefficiente di probabilità  $P$ , che una funzione delle coordinate  $q$  e delle quantità di moto  $p$ , non varia con il tempo; possedendo l'energia totale  $U$  la stessa invarianza di  $P$ , Gibbs pone  $P = f(U)$  e considera il caso semplice dove

$$S = \log P = \frac{F - U}{T}$$

con  $F$  e  $T$  costanti. Quando si estende l'integrazione a tutte le fasi possibili della molteplicità, si ha evidentemente

$$\int \dots \int P dq_1, \dots, dp_n = 1$$

da cui

$$e^{-\frac{F}{T}} = \int \dots \int e^{-\frac{U}{T}} dq_1, \dots, dp_n$$

Questa equazione mostra che  $F$  è una funzione dei parametri esterni della molteplicità, cioè delle coordinate dette controllabili. Facciamo variare questi parametri, che indicheremo con  $a, b, c$ , ecc. Avremo

$$\begin{aligned} e^{-\frac{F}{T}} \left( -\frac{1}{T} dF + \frac{F}{T^2} dT \right) = & \frac{1}{T^2} dT \int \dots \int U e^{-\frac{U}{T}} dq_1, \dots, dp_n \\ & - \frac{1}{T} da \int \dots \int \frac{\partial U}{\partial a} e^{-\frac{U}{T}} dq_1, \dots, dp_n \\ & - \frac{1}{T} db \int \dots \int \frac{\partial U}{\partial b} e^{-\frac{U}{T}} dq_1, \dots, dp_n - \dots \end{aligned}$$

o, moltiplicando per  $Te^{\frac{F}{T}}$  e ponendo  $-\frac{\partial U}{\partial a} = A$ ,  $-\frac{\partial U}{\partial b} = B$ , ecc.,

$$-dF + \frac{F}{T}dt = \frac{1}{T}dT \int \dots \int U e^{\frac{F-U}{T}} dq_1, \dots, dp_n \\ da \int \dots \int A e^{\frac{F-U}{T}} dq_1, \dots, dp_n \\ db \int \dots \int B e^{\frac{F-U}{T}} dq_1, \dots, dp_n + \dots$$

cioè, indicando con l'indice  $m$  il valore medio di una funzione qualunque,

$$dF = \frac{F}{T}dt - \frac{U_m}{T}dt - A_m da - B_b db - \dots$$

Si ha  $\frac{F-U_m}{T} = S_m$ ; di conseguenza

$$dF = S_m dT - A_m da - B_b db - \dots$$

ma  $dF - dU_m = TdS + S_m dT$ ; si ha quindi infine

$$dU_m = -TdS_m - A_m da - B_b db - \dots$$

Questa equazione, se eliminiamo l'indice  $m$ , è della stessa forma dell'equazione termodinamica

$$dS = \frac{dU + A_m da + B_b db + \dots}{T}$$

o

$$dU = TdSA_m da - B_b db - \dots$$

che esprime il secondo principio per i cambiamenti reversibili.

A. Einstein, nelle sue due memorie del 1902 e 1903 sulla teoria cinetica dell'equilibrio termico e del secondo principio della Termodinamica ha seguito una via analoga a quella da noi indicata e ha potuto affrontare poi nel 1905 lo studio del movimento delle particelle in sospensione in un liquido e più tardi (1906) quello dei moti browniani.

Si troverà una generalizzazione interessanti delle formule della Termodinamica, in un lavoro molto esteso si A. v. Oettingen (1885).

# 9 Applicazioni della Termodinamica ai fenomeni precedentemente studiati

## 1. Gas perfetti

Le formule introdotte nel Cap. VIII si possono applicare a numerosi problemi. Ci occuperemo ora di queste applicazioni, lasciando tuttavia da parte, per il momento, i fenomeni osservati nelle soluzioni; le tratteremo nel Cap. XIV.

Consideriamo dapprima i gas perfetti. Scriveremo di nuovo alcune delle formule del Cap. VIII; abbiamo trovato (58,e),

$$\frac{\partial c_v}{\partial v} = AT \frac{\partial^2 p}{\partial t^2} \quad (9.1)$$

(59,e)

$$\frac{\partial c_p}{\partial p} = -AT \frac{\partial^2 v}{\partial t^2} \quad (9.2)$$

(61,d)

$$\left( \frac{\partial U}{\partial v} \right)_t = AT \frac{\partial p}{\partial t} - Ap \quad (9.3)$$

$$\left( \frac{\partial U}{\partial t} \right)_v = c_v \quad (9.4)$$

(61,e)

$$\left( \frac{\partial U}{\partial p} \right)_t = -AT \frac{\partial v}{\partial t} - Ap \frac{\partial v}{\partial p} \quad (9.5)$$

$$\left( \frac{\partial U}{\partial t} \right)_p = c_p - Ap \frac{\partial v}{\partial t} \quad (9.6)$$

Esamineremo, nel seguito, le tre che definiscono i gas perfetti; le considereremo dapprima separatamente, per occuparci poi del problema importante della relazione tra di esse.

1. LEGGE DI BOYLE-MARIOTTE. - Secondo questa legge, si ha, per una quantità stabilita di un gas dato,  $pv = \text{cost}$ , quando  $t = \text{cost}$ . Questa equazione dà

$$\frac{\partial p}{\partial v} = -\frac{p}{v} \quad (9.7)$$

2. LEGGE DI GAY-LUSSAC. - Secondo questa legge, tutti i gas possiedono lo stesso coefficiente di espansione termica  $\alpha = 1/273$ , indipendente dallo stato del gas; si ha quindi  $v = v_0 (1 + \alpha t)$ , dove  $\alpha = 1/273$ . Questa formula dà

$$\frac{\partial v}{\partial t} = \alpha v_0 = \frac{\alpha v}{1 + \alpha t} = \frac{v}{\frac{1}{\alpha} + t} = \frac{v}{T} \quad (9.8)$$

dove  $T = +\frac{1}{\alpha}$  indica la temperatura assoluta. Abbiamo inoltre  $\frac{\partial^2 v}{\partial t^2} = 0$ ; si ha quindi, dalla (1,b),

$$\frac{\partial c_p}{\partial p} = 0 \quad (9.9)$$

La capacità termica  $c_p$  è indipendente dalla pressione  $p$ . Questa è chiamata la legge di Regnault. Inversamente, (2,c) dà  $\frac{\partial^2 v}{\partial t^2} = 0$ , da cui  $v = aT + b$ . Se si ammette che  $v = 0$  per  $T = 0$ , si ottiene (2,b).

3. LEGGE DI JOULE. - *L'energia  $U$  di un gas perfetto è unicamente funzione della temperatura; cioè*

$$U = f(t) \quad (9.10)$$

Presenteremo in seguito le esperienze, che confermano tale legge, almeno entro i limiti in cui le prime due leggi sono esatte; indicheremo le conseguenze, che derivano dalla formula (3). Questa formula mostra che l'energia rimane costante, quando il volume o la pressione variano a temperatura costante. Ciò significa che il calore affluente è esclusivamente speso nel riscaldamento e nel lavoro esterno. La legge di Joule esprime pertanto che, *nei gas perfetti, il lavoro interno è nullo*. Torniamo alle formule precedenti: dalla (3) risulta che

$$\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_t = \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_t = 0 \quad \left(\frac{\partial U}{\partial t}\right)_v = \left(\frac{\partial U}{\partial t}\right)_p = \frac{\partial U}{\partial t} = f'(t)$$

Le formule (1,c,d,f) danno, se si scrive  $\varphi_1(t)$  invece di  $f'(t)$

$$T \frac{\partial p}{\partial t} = p \quad (9.11)$$

$$c_v = \varphi_1(t) \quad (9.12)$$

$$c_p - c_v = Ap \frac{\partial v}{\partial t} \quad (9.13)$$

La formula (3,b) mostra che la capacità termica  $c_p$  è unicamente una funzione della temperatura. Dalla (3,a)

$$\frac{1}{p} \frac{\partial p}{\partial t} = \frac{1}{T}$$

dove  $p = CT$ , dipendendo  $C$  solo dal volume; otteniamo pertanto

$$p = T\psi(v) \quad (9.14)$$

Risulta dalla legge di Joule che, a volume costante, la pressione del gas cresce proporzionalmente con la temperatura assoluta, cioè che

$$p = p_0(1 + \alpha t) \quad (9.15)$$

Abbiamo supposto che  $U = f(t)$ , e abbiamo stabilito che  $c_v = \varphi_1(t)$  e  $p = p_0(1 + \alpha t)$ ; è facile dimostrare che le tre leggi espresse da queste formule sono identiche, ognuna delle tre portando alle altre due. Infatti, supponiamo che si dà  $c_v = \varphi_1(t)$ ; allora, dalla (1,a), si ha  $\frac{\partial^2 p}{\partial t^2}$ , cioè  $p = aT + b$ . Ma, prendendo  $p = 0$  per  $T = 0$ , si ottiene  $b = 0$ , e quindi  $p = aT$  o  $p = p_0(1 + \alpha t)$ . Abbiamo inoltre  $\frac{\partial p}{\partial t} = a$ ; pertanto la (1,c) dà  $\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_t = 0$ . Infine, dalla (1,e), che si può scrivere come

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_t = \frac{\partial v}{\partial t} \left(AT \frac{\partial p}{\partial t} - Ap\right) = \frac{\partial v}{\partial p} \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_t$$

si ha  $\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_t = 0$ . L'energia è esclusivamente una funzione della temperatura.

Se si suppone data l'uguaglianza  $p = p_0(1 + \alpha t)$  o  $p = aT$ , si ha, dalle stesse formule (1,a), (1,c) e (1,e),  $c_v = \varphi_1(t)$  e  $U = f(t)$ .

Dopo aver considerato le legge di Boyle-Mariotti, di Gay-Lussac e di Joule, dimostreremo che ognuna di esse è una conseguenza necessaria delle altre due. A tale scopo, diamo alle formule (2,a), (2,b) e (3,a) la forma

$$\frac{\partial p}{\partial v} = -\frac{p}{v} \quad \frac{\partial v}{\partial t} = \frac{v}{T} \quad \frac{\partial t}{\partial p} = \frac{T}{p}$$



Moltiplichiamo queste tre equazioni membro a membro; otteniamo

$$\frac{\partial p}{\partial v} \cdot \frac{\partial v}{\partial t} \cdot \frac{\partial t}{\partial p} = -1$$

cioè l'identità (8-27). Ne risulta che se una sostanza qualunque segue due di queste tre leggi, essa segue pure la terza. Questa dimostrazione è dovuta a Bakker.

È tuttavia interessante vedere più da vicino a quali altre conseguenza porta l'ipotesi che due qualunque delle tre leggi sono esatte.

A. LEGGE DI BOYLE-MARIOTTI E LEGGE DI GAY-LUSSAC. - Queste due leggi danno

$$pv = RT \quad (9.16)$$

Ne risulta che

$$\frac{\partial p}{\partial t} = \frac{R}{v} = \frac{p}{T} \quad \frac{\partial v}{\partial t} = \frac{R}{p} = \frac{v}{T} \quad \frac{\partial p}{\partial v} = -\frac{p}{v} \quad (9.17)$$

Dalle formule (1,c), (1,e), si ha  $U = f(t)$ ; poi (1,e) dà  $c_v = \varphi_1(t)$ . Si deduce da (1,d) e (1,f)  $c_p - Ap \frac{\partial v}{\partial p} = c_v$ , cioè

$$c_p - c_v = AR \quad (9.18)$$

Ma abbiamo visto che  $c_v = \varphi_1(t)$ ; otteniamo quindi inoltre

$$c_p = \varphi_2(t) \quad (9.19)$$

B. LEGGE DI BOYLE-MARIOTTE E DI JOULE. - La prima legge dà  $pv = f_1(T)$ , la seconda  $p = T\psi(v)$ ; ne risulta

$$vT\psi(v) = f_1(T)$$

Ciò è possibile solo se  $v\psi(v) = \frac{1}{T}f_1(T) = R$ , essendo  $R$  un numero costante. Le due formule danno allora  $pv = RT$ , cioè la legge di Gay-Lussac, e poi anche la (4,d).

C. LEGGE DI GAY-LUSSAC E DI JOULE. - La prima legge dà  $v = T\omega(p)$ , la seconda  $p = T\psi(v)$ , da cui, dividendo membro a membro,  $p\omega(p) = v\psi(v)$ ; si ha quindi  $p\omega(p) = v\psi(v) = R$ , essendo  $R$  una costante, da cui di nuovo  $pv = RT$ , cioè la legge di Mariotte, e inoltre (4,d).

C. LEGGE DI GAY-LUSSAC E DI JOULE. - La prima legge dà  $v = T\omega(p)$ , la seconda  $p = T\psi(v)$ , da cui, dividendo membro a membro,  $p\omega(p) = v\psi(v)$ ; si ha quindi  $p\omega(p) = v\psi(v) = R$ , con  $R$  costante, da cui di nuovo  $pv = RT$ , cioè la legge di Mariotte, e inoltre anche (4,d).

È molto importante osservare che *il legame che unisce le tre leggi si manifesta solo mediante il secondo principio.*

Si può dimostrare che le tre leggi si ottengono come conseguenze dell'ipotesi che le capacità termiche  $c_v, c_p$  sono funzioni della sola temperatura. Lasciamo al lettore la cura di stabilire questo risultato con le formule (1,a) e (1,b).

Poniamo  $U = f(t)$ ; abbiamo

$$\frac{dU}{dt} = c_v \quad dU = c_v dt \quad (9.20)$$

Si ammette comunemente che, nei gas perfetti, le capacità termiche  $c_v, c_p$  sono indipendenti da  $t$ , cioè sono grandezze costanti. Si ha allora  $U = c_v T + b$ , e prendendo  $U = 0$  per  $T = 0$

$$U = c_v T \quad (9.21)$$

Le formule (8-62a) e (8-62,b) non danno naturalmente nulla di nuovo; esse portano ugualmente, con la (4,e) all'espressione

$$U = U_0 + \int_{t_0}^t c_v dt$$

che consegue dalla formula (5).

Quando una sostanza obbedisce a una sola delle tre leggi, non segue forzatamente le altre. Ma, la proposizione espressa dalla (3,e) è interessante: quando una sostanza obbedisce alla legge di Joule, non segue necessariamente la legge dei volumi di Gay-Lussac, ma segue la legge che, per la tensione, corrisponde alla legge di Gay-Lussac.

Le ricerche sperimentali relative alle leggi di Boyle-Mariotte e di Gvy-Lussac sono state descritte nel volume I e nel presente volume. Occupiamoci degli esperimenti, dai quali si è dedotto che l'energia dei gas dipende solo dalla temperatura, o che nella loro espansione il lavoro interno è nullo, di modo che la temperatura del gas non varia nella loro espansione, o infine che si espandono senza produrre lavoro. I primi esperimenti fatti su questo punto sono dovuti a Joule. In precedenza è stato rappresentato lo strumento usato da Joule per determinare l'equivalente meccanico  $E$  del calore. Dell'aria era compressa con una pompa, in un contenitore C posto in un calorimetro, e si confrontava il lavoro, speso per la compressione del gas, col riscaldamento del calorimetro. Joule ha eseguito inoltre le seguenti esperienze.

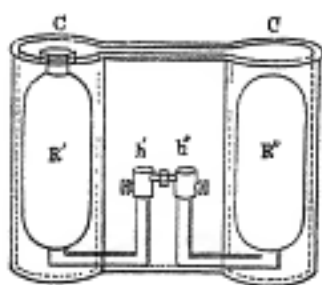


Fig. 154

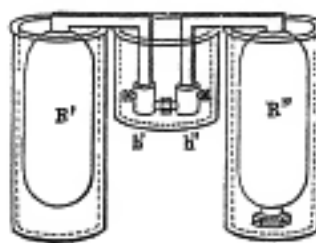


Fig. 155

Due contenitori metallici  $R'$  e  $R''$  (fig. 154), collegati da tubi muniti di due rubinetti, si trovano in un calorimetro comune. In uno di essi, si comprime l'aria fino alla pressione di 22 atmosfere; nell'altro, lo si raffredda, al contrario, il più possibile. Quando i rubinetti sono aperti, l'aria si espande senza produrre lavoro; si constata che la temperatura del calorimetro non varia sensibilmente, da cui Joule ha concluso che il lavoro interno di espansione di un gas è nullo. In un'altra esperienza, Joule poneva i contenitori  $R'$  e  $R''$  in due calorimetri separati (fig. 155). Ha constatato che in uno di essi si produceva una perdita di calore, uguale all'aumento del calore nell'altro calorimetro. Nel primo contenitore, il gas, dilatandosi, forniva un lavoro, il cui risultato appare nella forza viva che possiede il gas nel tubo di comunicazione; la forza viva del gas in arrivo, scompare, trasformandosi in calore. Queste esperienze di Joule sono state riprese da Regnault.

Hirn ha effettuato esperienze con lo strumento rappresentato in fig. 156. Un tubo è diviso in due parti A e B da una parete, che può essere facilmente spezzata dalla sfera  $k$ . La pressione è dapprima a 1 atmosfera in A e B, di modo che, se il rubinetto  $h$  è aperto, il manometro rimane nella sua situazione normale rappresentata sulla figura. Chiuso il rubinetto  $h$ , Hirn faceva passare l'aria da A in B, per esempio, in modo che la pressione in A diveniva uguale a  $1/2$  atmosfere, in B a 1,5 atmosfere. La parete  $b$  era poi rotta e subito il rubinetto aperto  $h$  aperto. Il manometro rimane a riposo; la variazione del volume dell'aria non era quindi accompagnata da una variazione osservabile della temperatura.

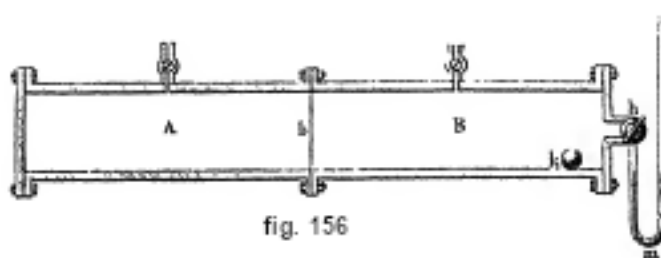


fig. 156

Supponiamo esatte le tre leggi considerate in precedenza; abbiamo, per i gas perfetti, le equazioni fondamentali  $pv = RT$  e  $dU = c_v dt$ . Introduciamo la seconda espressione nella formula  $dQ = dU + A p dv$ , viene

$$dQ = c_v dt + A p dv \quad (9.22)$$

Confrontiamo questa formula con  $dQ = c_v dt + a dv$ , si veda (8-40b), otteniamo, per i gas perfetti,

$$a = A p \quad (9.23)$$

La formula generale (8-58,c) dà lo stesso risultato, se si introduce  $\frac{\partial p}{\partial t} = \frac{p}{T}$ , si veda (4,b). Inoltre, ponendo  $a = A p$  e  $\frac{\partial v}{\partial t} = \frac{R}{p}$ , nella formula generale  $c_p - c_v = a \frac{\partial v}{\partial t}$ , si veda (8-41b), viene

$$c_p - c_v = A R \quad (9.24)$$

Otteniamo la stessa formula, impiegando nella (7), al posto di  $v$  e  $t$ , le nuove variabili  $p$  e  $t$ . Si ha allora

$$dv = \frac{\partial v}{\partial p} dp + \frac{\partial v}{\partial t} dt = -\frac{v}{p} dp + \frac{R}{p} dt$$

Portiamo questa espressione di  $dv$  nella (7), abbiamo

$$dQ = (c_v + A R) dt - A v dp \quad (9.25)$$

Ma, per  $p = cost$ , cioè  $dp = 0$ , abbiamo  $dQ = c_v dt$  e pertanto  $c_v + A R = c_p$ , da cui si deduce la (7,b). La formula (7,c) dà

$$dQ = c_p dt - A v dp \quad (9.26)$$

Per impiegare, nella (7),  $v$  e  $p$  al posto di  $v$  e  $t$ , bisogna sostituire

$$dt = \frac{\partial t}{\partial v} dv + \frac{\partial t}{\partial p} dp = \frac{p}{R} dv + \frac{v}{R} dp$$

Con la (7,b), si ottiene ancora

$$dQ = \frac{c_v}{R} v dp + \frac{c_p}{R} p dv \quad (9.27)$$

Risulta molto comodo scrivere le formule (7) e (7,d) in modo che contengano due sole grandezze variabili. L'uguaglianza  $pv = RT$  dà

$$dQ = c_v dt + A R T \frac{dv}{v} \quad (9.28)$$

$$dQ = c_p dt - A R T \frac{dp}{p} \quad (9.29)$$

Se si sostituisce, nelle tre ultime formule,  $R$  con il suo valore tratto da (7,b), viene

$$dQ = \frac{A c_p}{c_p - c_v} p dv + \frac{A c_v}{c_p - c_v} v dp \quad (9.30)$$

$$dQ = c_v dt + (c_p - c_v) T \frac{dv}{v} \quad (9.31)$$

$$dQ = c_p dt - (c_p - c_v) T \frac{dp}{p} \quad (9.32)$$

Considereremo le grandezze  $c_p$  e  $c_v$  come costanti.

Per riscaldare un gas, a volume costante, da  $t_1^0$  a  $t_2^0$ , serve una quantità di calore  $Q = c_v(t_2 - t_1)$ , e, a pressione costante, una quantità di calore  $Q = c_p(t_2 - t_1)$ ; il lavoro esterno  $r$  è, nel secondo caso,  $r = p(v_2 - v_1) = R(t_2 - t_1)$  e una quantità di calore  $AR(t_2 - t_1)$  è spesa per compiere questo lavoro.

Abbiamo già esaminato, a più riprese, l'espansione isoterma di un gas; essa è determinata dall'uguaglianza

$$dQ = Apdv = ART \frac{dv}{v}$$

che dà

$$Q = ART \log \frac{v_2}{v_1} = ART \log \frac{p_1}{p_2}$$

Le formule relative alle variazioni di stato adiabatiche sono state stabilite nel volume I. Le si deduce facilmente da (9,a,b,c), ponendo  $dQ = 0$  e introducendo la grandezza  $c_p : c_v = k$ . Si ottengono allora le uguaglianze

$$\frac{dT}{T} + (k-1) \frac{dv}{v} = 0 \quad k \frac{dT}{T} - (k-1) \frac{dp}{p} = 0 \quad k \frac{dv}{v} + \frac{dp}{p} = 0$$

Integrando, si ottengono le formule già note

$$\left\{ \begin{array}{l} pv^k = \text{cost} \\ Tv^{k-1} = \text{cost} \\ T^k : p^{k-1} = \text{cost} \end{array} \right. \quad (9.33)$$

Il lavoro  $r$  di espansione adiabatica è

$$r = \int_{v_0}^v p dv = p_0 v_0^k \int_{v_0}^v \frac{dv}{v^k} = \frac{p_0 v_0}{k-1} \left[ 1 - \left( \frac{v_0}{v} \right)^{k-1} \right]$$

La diminuzione di energia del gas è uguale a  $Ar$ , poiché tutto il lavoro si compie a spese di questa energia. La stessa formula dà il lavoro necessario per comprimere il gas dal volume  $v$  al volume  $v_0$ .

Impegniamo il lettore a confrontare la variazione di tensione di un gas e il lavoro speso, nelle diminuzioni isoterme e adiabatiche a parità di volume. Abbiamo già considerato la variazione di temperatura di un gas nelle trasformazioni adiabatiche.

Zeuner ha studiato in particolare la variazione di stato di un gas, per cui vale l'equazione  $pv^n = \text{cost}$ , nella quale  $n$  è un numero costante; egli ha chiamato politropa una tale variazione.

L'entropia di un gas è data dalla relazione  $dS = \frac{dQ}{T}$ , dove  $dQ$  si deve riferire a una trasformazione reversibile. Dalle formule (8,a,b,c) e sostituendo, nella prima tra esse,  $v$  e  $p$  con i loro valori dedotti dall'uguaglianza  $pv = RT$ , si ha

$$\left\{ \begin{array}{l} dS = c_v \frac{dp}{p} + c_p \frac{dv}{v} \\ dS = c_v \frac{dT}{T} + AR \frac{dv}{v} \\ dS = c_p \frac{dT}{T} - AR \frac{dp}{p} \end{array} \right. \quad (9.34)$$

Si ottengono facilmente, considerando  $c_v$  e  $c_p$  come costanti,

$$\left\{ \begin{array}{l} S = C_1 + c_v \log p + c_p \log v \\ S = C_2 + c_v \log T + AR \log v \\ S = C_3 + c_p \log T - AR \log p \end{array} \right. \quad (9.35)$$

dove  $C_1, C_2, C_3$  sono costanti, tale che  $C_1 = S_0 - c_v \log p_0 - c_p \log v_0$  con espressioni analoghe per le altre due.

Quando un gas è riscaldato a volume costante, la sua entropia cresce della quantità

$$S - S_0 = c_v \log \frac{T}{T_0} \quad (9.36)$$

Quando il riscaldamento avviene a pressione costante, si ha

$$S - S_0 = c_p \log \frac{T}{T_0} \quad (9.37)$$

In una espansione isoterma, l'entropia cresce della quantità

$$S - S_0 = AR \log \frac{v}{v_0} = (c_p - c_v) \log \frac{v}{v_0} \quad (9.38)$$

Se si pone, nella (12)  $AR = c_p - c_v$  e  $c_p : c_v = k$ , si può dare alle espressioni di  $S$  la forma seguente:

$$\begin{cases} S = C_1 + c_v \log (pv^k) \\ S = C_2 + c_v \log (Tv^{k-1}) \\ S = C_3 + c_v \log \left( \frac{T}{p^{k-1}} \right) \end{cases} \quad (9.39)$$

Le formule (10) mostrano che le trasformazioni adiabatiche reversibili sono nello stesso tempo isoentropiche. Si ha  $dS > \frac{dQ}{T}$  per le trasformazioni irreversibili. Supponiamo, per esempio, che un gas si espanda nel vuoto, come nell'esperienza di Joule. Una tale trasformazione irreversibile è adiabatica, ma non isoentropica. La temperatura del gas non varia e, di conseguenza, si ottiene la variazione dell'entropia, sostituendo la trasformazione con una trasformazione isoterma reversibile. Ne segue che, benché  $dQ = 0$ , tuttavia l'entropia cresce di una quantità determinata dalla formula (12,c).

L'energia libera  $F$  e il potenziale termodinamico  $\Phi$  di un gas sono definiti dalle formule  $F = U - TS$  e  $\Phi = U - TS + Apv$ . Scriviamo l'espressione dell'energia sotto la forma  $U = U_0 + c_v (T - T_0) = Y + c_v T$ , dove  $Y = U_0 - c_v T_0$ , e la seconda espressione (12) dell'entropia, sostituendo  $C_2$  con  $C$ ,  $S = C + c_v \log T + AR \log v$ . Sostituiamo nelle  $F$  e  $\Phi$ , viene

$$F = (Y - TC) + c_v T (1 - \log T) - ART \log v \quad (9.40)$$

$$\Phi = (Y - TC) + c_v T (1 - \log T) - ART (1 - \log v) \quad (9.41)$$

La grandezza  $R$  è inversamente proporzionale alla densità del gas. La formula (14) dà

$$dF = -(C + c_v \log T + AR \log v) dT - Apdv \quad (9.42)$$

Ne consegue immediatamente che, in una espansione isoterma ( $dT = 0$ ) del gas, il lavoro totale è compiuto a spese dell'energia libera  $F$ , che decresce costantemente, benché l'energia totale  $U$  rimanga costante. Tutto il calore affluente si trasforma in energia legata  $G$ . Quando  $v$  diviene molto grande (gas molto rarefatto),  $F$  tende a zero; il gas perde la capacità di produrre lavoro, sebbene la sua energia  $U$  rimanga la stessa di prima.

Risulta dalla seconda formula (12) che, nell'espansione isoterma di un gas, l'entropia aumenta. Si vede di nuovo che quando un gas si espande in uno spazio vuoto, la trasformazione è irreversibile.

Gibbs ha dimostrato (si veda anche Planck, *Thermodynamik*, 1897, p. 200) che l'entropia di una miscela di numerosi gas è uguale alla somma delle entropie dei diversi gas, occupanti ciascuno isolatamente il volume totale  $v$  della miscela. La mutua diffusione di due gas di natura diversa (che si trovano alla stessa pressione), il cui volumi  $v_1$  e  $v_2$  aumentano fino ad occupare il volume comune  $v = v_1 + v_2$ , è quindi una trasformazione irreversibile, poiché è accompagnata

da un aumento dell'entropia. Ognuno dei gas si dilata infatti isotermicamente nella diffusione, senza entrare in relazione termica o meccanica (lavoro) con altri corpi, e quindi la sua entropia aumenta, da cui risulta che l'entropia della miscela, ottenuta dopo la diffusione, è maggiore della somma delle entropie dei gas prima della diffusione. Torneremo al termine di questo capitolo su questa questione, che abbiamo affrontato per l'illustrazione delle formule generali precedentemente stabilite.

## 2. Gas reali

Le proprietà dei gas che si incontrano in natura differiscono da quelle dei gas perfetti. I gas reali non seguono rigorosamente la legge di Boyle-Mariotte; abbiamo già studiato le differenze che manifestano rispetto a questa legge, e abbiamo visto che la formula  $pv = RT$  deve essere sostituita da altre relazioni, per esempio dalle formule seguenti:

$$\frac{p_0 v_0}{pv} = 1 + B \left( \frac{v_0}{v} - 1 \right) + C \left( \frac{v_0}{v} - 1 \right)^2 \quad \text{Regnault} \quad (9.43)$$

$$\left( p + \frac{a}{v^2} \right) (v - b) = RT \quad \text{Van der Waals} \quad (9.44)$$

$$\frac{p}{RT} = \frac{1}{v - b} - \frac{a}{RT^2 (v + \beta)^2} \quad \text{Clausius} \quad (9.45)$$

Incontreremo altre formule nel capitolo VIII.

Abbiamo considerato, nel presente volume, le differenze che manifestano i gas rispetto alla legge di Gay-Lussac. Abbiamo pure già mostrato le esperienze che hanno confermato queste differenze. Ci rimane ora da far conoscere le esperienze classiche di Joule e W. Thomson (Lord Kelvin), che hanno mostrato che i gas reali non seguono la legge di Joule, che il lavoro interno non è nullo, e che possiedono pertanto non solo energia cinetica, ma anche energia potenziale. Per comprendere l'idea che ha diretto queste esperienze, consideriamo la fig. 157. Un lungo tubo, mantenuto a temperatura costante, contiene una divisoria dotata di una piccola apertura  $o$ . Il gas, che si trova alla pressione iniziale  $p_1$ , fluisce provenendo dal lato  $BB$  e si espande passando per l'apertura  $o$ , in modo che la sua pressione diviene  $p_0 < p_1$ . Supponiamo di avere ancora in  $AA$  la pressione  $p_1$  e che in  $A'A'$  si sia già stabilita la pressione  $p_0$ ; indichiamo con  $m$  la massa del gas che si trova costantemente tra  $AA$  e  $A'A'$ . Questa massa di gas occupa il volume  $v_1 = BBAA$ , quando essa si trova interamente alla pressione  $p_1$  e il volume  $v_0 = A'A'B'B'$ , quando la sua pressione è  $p_0$ . Il gas, che, in un certo momento, occupa il volume  $BBAA'$ , occupa dopo un piccolo intervallo di tempo il volume  $AABB'$ . Il lavoro delle forze esterne è, nello spostamento considerato

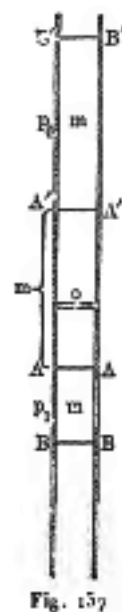
$$p_1 \tau \times AB - p_0 \sigma \times A'B'$$

essendo  $\sigma$  l'area della sezione del tubo. Si ha evidentemente  $\sigma \times BA = v_1$ ,  $\sigma \times A'B' = v_0$ , di modo che questo lavoro si può scrivere

$$p_1 v_1 - p_0 v_0$$

sarebbe quindi nullo, se il gas seguisse rigorosamente la legge di Boyle-Mariotte. Il gas perde, espandendosi, una parte della propria energia, che è spesa per la produzione di un lavoro interno; pertanto, l'energia  $U$  varia di una certa quantità  $\Delta U$  e la temperatura del gas si abbassa a  $\theta^\circ$ , quando il lavoro interno è superiore al lavoro delle forze esterne. Prendiamo la massa del gas

Figura 9.1: \*



uguale all'unità; il raffreddamento del gas corrisponde alla perdita di una quantità di calore  $c_p\theta$ , e si ha evidentemente

$$\Delta U = c_p\theta + A(p_1v_1 - p_0v_0) \quad (9.46)$$

essendo la variazione dell'energia del gas uguale alla perdita del calore osservato, più l'equivalente termico del lavoro effettuato dalle forze esterne. Per i gas perfetti, si ha  $p_1v_1 = p_0v_0$ , e non esiste lavoro interno, si ha quindi  $\Delta U = 0$  e  $\theta = 0$ . Le esperienze di Joule e di Thomson, hanno mostrato che  $\theta$  non è nullo, che il gas si raffredda, e che nella sua espansione una parte dell'energia è spesa nella produzione di un lavoro interno, di modo che  $dU < 0$ .

Lo strumento utilizzato da Joule e Thomson è rappresentato in fig. 158; l'apertura nella divisoria è sostituita da un tappo poroso di ovatta o di seta, posto tra due tele metalliche  $s$  e  $s'$ . L'intero strumento è immerso in acqua, fino al livello SS. La parte superiore del tubo è in vetro; si osservano, attraverso le sue pareti, le indicazioni di un termometro sensibile  $f$ . Le pressioni  $p_0$  e  $p_1$  sono indicate da manometri particolari.

Le esperienze hanno mostrato che  $\theta$  è proporzionale alla differenza  $p_1 - p_0$  di modo che si può porre

$$\theta = \beta(p_1 - p_0) \quad (9.47)$$

dove  $\beta$  è un fattore che differisce secondo i gas, e che indica il numero di gradi di abbassamento della temperatura, quando la pressione varia di una atmosfera. Il valore di  $\beta$  è stato trovato (intorno a  $17^\circ$ ) uguale a  $0,262^\circ$  per l'aria e a  $1,225^\circ$  per la  $CO^2$ . Si è constatato un riscaldamento invece di un raffreddamento, nell'espansione dell'idrogeno, di modo che  $\beta$  è negativo per questo gas. Inoltre,  $\beta$  è inversamente proporzionale a  $T^2$  e si può porre

$$\beta = \frac{\theta}{p_1 - p_0} = \frac{n}{T^2} \quad (9.48)$$

Per l'aria, si ha  $n = 0,267 \cdot (273)^2$ ; per l'acido carbonico  $n = 1,391 \cdot (273)^2$ ;  $n$  è quindi uguale al valore di  $\beta$  a  $0^\circ$ .

Parleremo ora delle esperienze fatte dopo Joule e Thomson, per misurare la grandezza  $\beta$ . La questione della dipendenza esistente tra la grandezza  $\beta$  e la pressione iniziale, che indicheremo semplicemente con  $p$ , presenta un interesse particolare. Le prime esperienze sono state effettuate da E. Natanson (1887) con  $CO^2$  a  $20^\circ$  e hanno mostrato che  $\beta$  aumenta lentamente con la pressione  $p$ , secondo la formula  $\beta = 1,18^\circ + 0,012p$ . Kester (1905), che ha pure studiato la  $CO^2$ , con  $p$  variante tra 5 e 40 atmosfere, è giunto a un risultato opposto; determinava la temperatura col metodo termoelettrico. Egli ha trovato

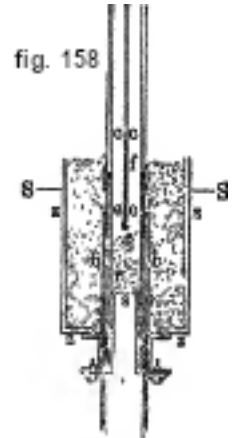
$$\beta = 1,19^\circ - 0,0015p$$

cioè una diminuzione del raffreddamento al crescere della pressione. E. Vogel, Bradley e Hale, e Rudge hanno pubblicato nuovi lavori nel 1909. E. Vogel ha studiato l'aria a circa  $12^\circ$ : ha misurato la pressione in chilogrammi per centimetro quadrato. Indicheremo con  $p'$  la pressione rapportata a questa unità e con  $\beta'$  il raffreddamento nel cambiamento di  $p'$ . Vogel ha fatto variare la pressione  $p'$  da 1,08 a 153,0;  $\beta'$  è diminuito da  $0,269^\circ$  a  $0,135^\circ$ , di modo che si può porre

$$\beta' = 0,280^\circ - 0,000932p'$$

Bradley e Hale hanno operato sull'aria, per pressioni  $p$  comprese tra 68 e 204 atmosfere e a temperature tra  $+20^\circ$  e  $-120^\circ$ . Hanno riconosciuto che  $\beta$  non si può esprimere, in funzione di  $p$  e di  $T$ , se non con una formula complicata, che presenteremo qui. Ricorderemo solo più avanti

Figura 9.2: \*



il genere di dipendenza che esiste tra  $\beta$  e  $T$ . Vedremo dapprima quali conseguenze si possono trarre dalla 817) per via termodinamica.

Si può scrivere la (17) nella forma

$$-c_p\theta = \Delta U + A(p_0v_0 - p_1v_1) \quad (9.49)$$

Supponiamo che la variazione di pressione sia infinitamente piccola e, invece di  $\theta$ , scriviamo  $\frac{\partial\theta}{\partial p}dp$ ; dalla (19), si ha

$$\frac{\partial\theta}{\partial p} = \beta = \frac{n}{T^2} \quad (9.50)$$

inoltre  $\Delta U = \frac{\partial U}{\partial p}dp$ ;  $A(p_0v_0 - p_1v_1) = Ad(pv) = Ap\frac{\partial v}{\partial p}dp + Avdp$ . Otteniamo così, invece della (19,a), eliminando  $dp$ ,

$$-c_p\frac{\partial\theta}{\partial p} = \frac{\partial U}{\partial p} + Ap\frac{\partial v}{\partial p} + Av \quad (9.51)$$

In questa formula, si può sostituire a  $\frac{\partial U}{\partial p}$  un altro valore. Per  $dt = 0$ , si ha  $dQ = \frac{\partial U}{\partial p}dp + Ap\frac{\partial v}{\partial p}dp$ ; d'altra parte per  $dt = 0$ , si veda (8-60a),  $dQ = -AT\frac{\partial v}{\partial t}dp$ ; pertanto  $\frac{\partial U}{\partial p} + Ap\frac{\partial v}{\partial p} = -AT\frac{\partial v}{\partial p}$ , e la (20,a) assume la forma

$$c_p\frac{\partial\theta}{\partial p} = AT\frac{\partial v}{\partial t} - Av \quad (9.52)$$

Questa equazione molto importante è stata introdotta la prima volta da W. Thomson. Per i gas perfetti ( $pv = RT$ ), il membro di destra è nullo.

Sostituendo a  $\frac{\partial\theta}{\partial p}$  la (19) trovata empiricamente, viene

$$AT\frac{\partial v}{\partial t} - Av = c_p\frac{n}{T^2} \quad (9.53)$$

si si moltiplicano i due membri per  $dt/T^2$ , si ottengono due differenziali totali (a sinistra, quello di  $Av/T$ ): per integrare, si può considerare  $c_p$  come costante, cosa ammissibile in ogni caso nel termine addizionale, e si ha

$$\frac{v}{T} = -\frac{nc_p}{3AT^2} + H$$

Si può determinare la costante  $H$ , supponendo che, per  $T$  molto grande, il gas acquista le proprietà di un gas perfetto, riguardo al quale  $\frac{v}{T} = \frac{R}{p}$ . Trascurando il primo termine di destra per  $T$  molto grande, si trova  $H = \frac{R}{p}$ , e si ha l'equazione di stato di un gas: reale, basato sulle esperienze di Joule e di Thomson,

$$pv = RT - \frac{nc_p}{3A} \frac{p}{T^2} \quad (9.54)$$

Schiller ha dato una soluzione più generale della (23), ammettendo che  $c_p$  è una funzione di  $T$  e  $p$ ; ha trovato per  $c_p$  una espressione della forma

$$c_p = T^2 F(T^2 - 3np)$$

dove  $F$  è il simbolo di una funzione qualunque.

Dalla relazione  $\frac{\partial c_p}{\partial p} = -AT\frac{\partial^2 v}{\partial t^2}$ , si veda (1,b), deduciamo dalla (23) l'equazione

$$\frac{\partial c_p}{\partial p} = \frac{2c_p n}{T^2}$$

da cui

$$\log c_p = \frac{2np}{T^2} + \text{cost}$$



Se  $p$  è molto piccolo,  $c_p$  è certamente indipendente da  $T$  e assume allora il valore  $c'_p$ ; se ne deduce

$$\log c_p = \log c'_p + 2n \frac{p}{T^2}$$

Le osservazioni di Joule e di Thomson permettono di calcolare il rapporto  $x$  tra il lavoro interno e quello esterno, nell'espansione isoterica di un gas. Le formuel (17) e (18) danno

$$\Delta t = -c_p \beta (p_1 - p_0) - A (p_0 v_0 - p_1 v_1)$$

Questa perdita di energia è equivalente al lavoro interno, mentre il lavoro esterno equivale a  $Ap\Delta v$ , se l'espansione è molto piccola. La formula di Regnault dà, quando si accontenta si un termine complementare,

$$\frac{p_0 v_0}{p_1 v_1} = 1 + B \frac{v_0 - v_1}{v_1}$$

da cui  $p_0 v_0 - p_1 v_1 = R p_1 (v_0 - v_1)$ , di modo che

$$\Delta U = -c_p \beta (p_1 - p_0) - AB (v_0 - v_1)$$

Non ci occuperemo della nuova semplificazione che introduce la considerazione di variazioni di stato piccole. Il calcolo mostra che il rapporto  $x$  tra il lavoro interno e quello esterno, in una espansione isoterica, ha i valori seguenti, quando il gas si espande da una pressione un poco superiore alla pressione atmosferica fino a quest'ultima,

$$x = \begin{array}{cc} \text{Aria} & CO^2 \\ \frac{1}{500} & \frac{1}{125} \end{array}$$

Questi valori crescono rapidamente, quando la pressione iniziale  $p_1$  del gas è notevolmente più alta della pressione atmosferica e quando  $p_0$  è uguale a una atmosfera. Si ottengono, con un calcolo molto complesso che non riproduciamo, i valori seguenti di  $x$ :

| $\frac{v_0}{v_1}$ | Aria    |       |                 | $CO^2$  |       |                |
|-------------------|---------|-------|-----------------|---------|-------|----------------|
|                   | $p_1$   | $p_0$ | $x$             | $p_1$   | $p_0$ | $x$            |
| 2                 | 1,9978  | 1     | $\frac{1}{312}$ | 1,9829  | 1     | $\frac{1}{80}$ |
| 4                 | 3,9874  | 1     | $\frac{1}{175}$ | 3,8974  | 1     | $\frac{1}{55}$ |
| 10                | 9,9162  | 1     | $\frac{1}{109}$ | 9,2262  | 1     | $\frac{1}{34}$ |
| 20                | 19,7199 | 1     | $\frac{1}{63}$  | 16,7054 | 1     | $\frac{1}{26}$ |

Risulta nettamente da questa tabella che  $x$  cresce rapidamente, al crescere della pressione iniziale.

Le osservazioni di Joule e Thomson concordano molto bene con la formula di Van der Waals

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT \quad (9.55)$$

essendo  $\frac{a}{v^2}$  la pressione interna del gas, prodotta dalla coesione delle molecole gassose, il lavoro interno nella espansione è

$$\int_{v_1}^{v_0} \frac{adv}{v^2} = a \left( \frac{1}{v_1} - \frac{1}{v_0} \right)$$

Trascurando il termine contenente  $ab$ , si deduce facilmente dalla (24) l'espressione  $p_0 v_0 - p_1 v_1$ ; se si portano, nei termini addizionali che contengono  $a$  e  $b$ , i valori di  $v_1$  e  $v_0$ , tratti dall'uguaglianza  $p_1 v_1 = RT$ , e  $p_0 v_0 = RT_0$ , si ottiene la formula

$$p_0 v_0 - p_1 v_1 = R(T_1 - T_0) + \left( \frac{a}{RT_0} - b \right) (p_1 - p_0)$$

È il lavoro esterno nell'espansione; per il lavoro interno, troviamo

$$a \left( \frac{1}{v_1} - \frac{1}{v_0} \right) = \frac{a}{RT_0} (p_1 - p_0)$$

Il lavoro totale è equivalente a  $c_v (T_1 - T_0)$ , di modo che abbiamo

$$c_v (T_1 - T_0) = -AR (T_1 - T_0) + A \left( \frac{2a}{RT_0} - b \right) (p_1 - p_0)$$

ma si ha  $c_v + AR = c_p$ , e di conseguenza

$$c_p (T_1 - T_0) = A \left( \frac{2a}{RT_0} - b \right) (p_1 - p_0)$$

Se si prende la pressione di una atmosfera come unità di pressione, si ha, per l'aria  $a = 0,002312$ ,  $b = 0,001970$ ,  $c_p = 0,2377$ . L'ultima formula dà allora

$$T_1 - T_0 = 0,265 (p_1 - p_0)$$

dove il numero 0,265 è molto vicino a 0,267 trovato da Joule e Thomson.

La misura precisa della grandezza  $\theta$  e della sua dipendenza dalla temperatura può dare una indicazione sull'entità dello scarto tra le proprietà dei gas reali e quelli perfetti. Boltzmann (1894) m Lehfelddt, Leduc, Love, Buckingham, Callendar, Rose-Innes, Witkowski, Olszewski, Porter (1906) e Dickson (1908) si sono occupati di questo problema. Un soggetto particolarmente interessante, che è stato molto studiato in questi ultimi anni, è quello dell'inversione, cioè del cambio di segno della grandezza  $\beta$  a una data temperatura, e quello della dipendenza tra questa temperatura e la pressione iniziale  $p$ . Abbiamo già visto in precedenza che alla temperatura ordinaria, la grandezza  $\beta$  è negativa per l'idrogeno.

Rose-Innes (1898) ha mostrato per primo che le esperienze di Joule e Thomson possono non solo esprimersi con la formula (19), ma anche con una espressione tale che

$$\beta = \frac{\alpha}{T} - \gamma \quad (9.56)$$

Si ha

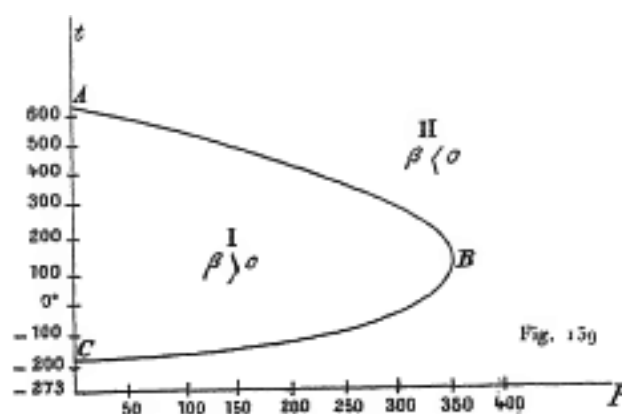
|               | $\alpha$ | $\gamma$ |
|---------------|----------|----------|
| Per l'aria    | 141,5    | 0,697    |
| Per la $CO^2$ | 2165,0   | 4,98     |
| Per $H^2$     | 64,1     | 0,331    |

Si ha quindi per l'idrogeno

$$\beta = \frac{64,1}{273 + t} - 0,331 \quad (9.57)$$

questa grandezza è negativa e corrisponde pertanto al riscaldamento trovato da Joule e Thomson. Per  $t = -79,3^\circ$ ,  $\beta = 0$ , e per  $t < -79,3^\circ$ ,  $\beta$  è positivo. Alla temperatura  $t = -79,3^\circ$ , l'effetto Joule-Thomson cambia quindi di segno per l'idrogeno. Questo risultato è stato confermato da Olszewski (1901); per l'idrogeno a basse temperature ha trovato effettivamente il punto di inversione cercato a  $-80,5^\circ$ . Per l'aria, dai valori sopra di  $\alpha$  e  $\gamma$ , questo punto doveva essere posto a circa  $t = 360^\circ$ .

Porter (1906) ha per primo studiato teoricamente la questione dell'inversione, prendendo come base dapprima l'equazione di Van der Waals e poi l'equazione di Deterich. Il risultato da lui ricavato dall'equazione di Van der Waals è dato in figura 159.



Si ottiene la stessa curva di inversione ABC, per tutti i gas, quando si prende per coordinate la temperatura ridotta  $T : T_c$  e la pressione ridotta  $p : p_c$ , essendo  $T_c$  la temperatura critica e  $p_c$  la pressione critica. La curva ABC separa il dominio I, nel quale si ha  $\beta > 0$  (raffreddamento), dal dominio II, nel quale  $\beta < 0$  (riscaldamento). Nella figura 159, sono indicati sugli assi delle coordinate (da E. Vogel), per l'aria, i valori di  $p$  in nuove atmosfere ( $1 \text{ kg/cm}^2$ ) e i valori di  $t$  in gradi Celsius, supponendo  $p_c = 40 \text{ atm}$  e  $t_c = -140^\circ$ . La curva ABC mostra che esistono, per ogni gas a pressione data, due temperature  $T_i$  per le quali  $\beta = 0$ ; ogni temperatura data corrisponde solo a una pressione per la quale  $\beta = 0$ . Per l'aria e alla temperatura di  $0^\circ$ , si ha  $\beta = 0$  per una pressione di circa  $320 \text{ atm}$ .

La formula di E. Vogel  $\beta' = 0,280^\circ - 0,000932p'$  dà (a  $12^\circ$ )  $\beta = 0$ , quando  $p' = 300 \text{ atm}$  (nuove), ciò che è in accordo molto buono con la teoria. A basse pressioni, le due temperature di inversione  $T_i$  per l'aria sono circa  $+600^\circ$  e  $-160^\circ$ ; per un gas qualunque, una di queste temperature è un poco inferiore alla temperatura critica, l'altra è circa  $6,7T_i$ . Più la pressione è grande, più si avvicinano tra loro le due temperature  $T_i$ . Per  $p = 9p_c$ , vi è una sola temperatura  $T_i = 3T_c$ ; per l'aria  $ep' = 360 \text{ atm}$  nuove, questa temperatura è di circa  $125^\circ C$ . Se  $p > 9p_c$ , si ha  $\beta < 0$  a ogni temperatura. L'equazione di Dieterici porta a risultati analoghi; ma i valori limite sono diversi. Nuove esperienze sono necessarie per chiarire la questione della dipendenza tra i punti di inversione e  $p$  e  $t$ .

Olszewski (1906) ha studiato l'aria e l'azoto; ma i suoi risultati non possono essere confrontati alle conclusioni teoriche, perché egli ha cercato il cambiamento di temperatura nel passaggio da una pressione elevata a quella di una atmosfera, e ha ottenuto valori integrali, mentre la teoria si riferisce solo a piccoli cambiamenti di pressione. Egli ha trovato per l'aria l'inversione  $t_i = 259^\circ$  per  $p = 160 \text{ kg/cm}^2$  e a  $t_i = 124^\circ$  per  $p = 20$ . La dipendenza della grandezza  $\beta$  dalla temperatura e dalla pressione è stata recentemente studiata, principalmente da Buckingham (1906) e Dickson (1908). Abbiamo ricordato in precedenza le ricerche di Bradley e Hale (1909), che hanno indicato per  $\beta$  due espressioni molto complesse. Possiamo aggiungere ora che una di queste formule deve essere considerata come la generalizzazione della formula (24,a) di Rose-Innes; essa è della forma

$$\beta = a_0 + \frac{a_1}{T - a_2}$$

dove  $a_0, a_1, a_2$  sono funzioni di  $p$ .

### 3. Termometro a gas

Abbiamo considerato, nel Capitolo II, il metodo di misura delle temperature utilizzando il termometro a gas. Le indicazioni di questo strumento corrisponderebbero esattamente a quelle della scala di temperatura assoluta di W. Thomson, se il gas avesse le proprietà di un gas perfetto.

Possiamo ora affrontare la questione dello scarto tra la scala del termometro a gas e la scala di W. Thomson, così come la questione della temperatura di fusione del ghiaccio secondo quest'ultima scala. Torniamo ancora alle esperienze di Joule e Thomson, nelle quali il gas si raffredda a  $0^\circ$ , passando dalla pressione  $p_1$  alla  $p_0$ . Supponiamo che le variazioni di pressione siano infinitamente piccole e che producano una variazione di temperatura  $dt$ . La formula (21) dà ( $d\theta = dt$ )

$$-c_p dt = A \left( v - T \frac{\partial v}{\partial T} \right) dp$$

Misuriamo la temperatura  $t$  con un termometro a gas, e sia  $\alpha$  il valore del coefficiente di dilatazione termica ricavato dalla relazione  $p v = C (1 + \alpha t)$ ; si ha allora

$$\frac{\partial v}{\partial t} = \frac{C \alpha}{p}$$

Si può sostituire questa espressione a  $\frac{\partial v}{\partial T}$ , e si ottiene così, sostituendo  $v$  con il suo valore

$$-c_p dt = [1 - \alpha (T - t)] \frac{AC}{p} dp$$

Integriamo questa equazione, considerando, come possibile,  $T - t$  come costante, e indichiamo la caduta completa di temperatura con  $\theta$ ; abbiamo

$$c_p \theta = [1 - \alpha (T - t)] AC \log \frac{p_0}{p_1}$$

da cui

$$T = t + \frac{1}{\alpha} + \frac{c_p \theta}{AC \log \frac{p_0}{p_1}}$$

Si può, con questa formula, calcolare la temperatura assoluta  $T$  corrispondente alla temperatura  $t$  del termometro a gas, nel quale i punti  $0^\circ$  e  $100^\circ$  sono determinati dalle temperature del ghiaccio fondente e dell'acqua bollente, a una pressione di 760 mm.

Un calcolo un poco differente dà, utilizzando la formula di Jochmann che esprime i risultati delle esperienze di Regnault,

$$T = 273,89 + 1,00026t - 0,000026t^2$$

dove  $t$  è la temperatura indicata dal termometro ad aria funzionante a volume costante.

La maggior parte degli autori citati nel paragrafo precedente si sono pure occupati della teoria del termometro a gas e hanno indicato le correzioni, che devono essere fatte in virtù dello scarto tra lo stato reale e quello perfetto dei gas. Così, Rose-Innes (1901) ha trovato che tra  $0^\circ$  e  $100^\circ$ , la maggiore correzione (a  $50^\circ$ ) è per il termometro ad azoto di  $-0,0026^\circ$ , per il termometro a idrogeno di  $-0,0007^\circ$  soltanto.

In questi ultimi anni, Travers, D. Berthelot (1907), Buckingham (1908), Rose-Innes (1908) e Kamerlingh Onnes (1908) hanno di nuovo sviluppato la teoria del termometro a gas e hanno determinato le correzioni che devono essere fatte nella riduzione della scala termodinamica assoluta. Un interesse particolare si attribuisce al punto di fusione del ghiaccio ( $0^\circ C$ ) o, analogamente, alla temperatura assoluta dello zero assoluto secondo la scala Celsius. Quest'ultima è uguale a  $1 : \alpha$ , dove  $\alpha$  è il coefficiente di dilatazione dei gas perfetti. Nei lavori ricordati, non si è solo preso come base le esperienze Joule-Thomson, ma anche altre misure di deviazioni che i gas reali manifestano rispetto alle leggi dei gas perfetti. Le ricerche di D. Berthelot, che ha mostrato tra le altre che a basse pressioni il rapporto tra le densità dei due gas è esattamente uguale al rapporto tra i loro pesi molecolari, hanno qui un'importanza particolare. Per mezzo delle

esperienze di Chappuis sulla dilatazione termica e la comprimibilità di H e Az, D. Berthelot ha trovato con il calcolo, per  $T_0 = 1 : \alpha$ , il valore 273,08. Inoltre, utilizzando una equazione di stato di Van der Waals modificata, D. Berthelot ha ottenuto, mediante osservazioni sull'aria, H e  $CO^2$ , il valore medio  $T_0 = 273,11$ .

Travers (1905) ha trovato, per le temperature molto basse, i seguenti valori nella scala a idrogeno e in quella a elio:

|                           | Idrogeno | Elio    |
|---------------------------|----------|---------|
| Fusione del ghiaccio      | 273,3°   | 273,03° |
| Ebollizione dell'ossigeno | 90,10°   | 90,20°  |
| Ebollizione dell'idrogeno | 20,22°   | 20,41°  |

Buckingham (1907) ha ottenuto con il calcolo, mediante dati sull'aria, H, Az e  $CO^2$ , il valore medio  $T_0 = 273,174$ , che è un poco più grande di quello di Berthelot. Nel suo ultimo lavoro, Buckingham (1908) ha calcolato le correzioni del termometro ad azoto (a volume costante e a pressione iniziale di 1000 *mm*) per le temperature elevate. Daremo alcuni dei suoi valori:

|            |        |        |        |        |        |        |
|------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| $t =$      | 200°   | 400°   | 600°   | 800°   | 1000°  | 1200°  |
| Correzioni | 0,024° | 0,139° | 0,305° | 0,514° | 0,734° | 0,961° |

Queste correzioni devono essere aggiunte ai dati del termometro ad azoto.

Rose-Innes (1908) ha eguagliato a  $\sum a_n t^{-n}$  il membro di sinistra dell'equazione (21) e ha determinato i coefficienti  $a_n$  in modo che corrispondessero alle deviazioni dei gas H e Az rispetto alle leggi dei gas perfetti, che sono state osservate da Amagat, Chappuis e Joule-Thomson. Le osservazioni sull'idrogeno danno  $T_0 = 273,131^\circ$  e quelle sull'azoto  $T_0 = 273,136$ ; l'accordo è quindi notevole.

Kamerlingh Onnes ha trovato, seguendo il metodo di D. Berthelot, il valore  $T_0 = 273,10^\circ$ .

## 4. Tensione superficiale

Abbiamo visto che l'aumento dell'area  $s$  della superficie di un liquido richiede un lavoro

$$dr = \alpha ds$$

essendo  $\alpha$  la tensione superficiale. Questa espressione dà il lavoro delle forze esterne, che agiscono contro le forze interne di coesione delle molecole del liquido. Ne segue che

$$dQ = dU - A\alpha ds \quad (9.58)$$

Prendiamo come variabili indipendenti la temperatura  $t$  e l'area  $s$ , e poniamo

$$dQ = cdt + bds \quad (9.59)$$

dove  $c$  è la capacità termica del liquido ad area costante,  $b$  il calore latente di incremento dell'area. Le due espressioni di  $dQ$  danno

$$dU = cdt + (b + A\alpha) ds$$

Questa grandezza deve essere un differenziale totale; di conseguenza

$$\frac{\partial c}{\partial s} = \frac{\partial b}{\partial t} + A \frac{\partial \alpha}{\partial t}$$

o

$$\frac{\partial c}{\partial s} - \frac{\partial b}{\partial t} = A \frac{\partial \alpha}{\partial t} \quad (9.60)$$

Il secondo principio dà

$$\frac{\partial(\frac{c}{T})}{\partial s} = \frac{\partial(\frac{b}{T})}{\partial t} \quad \text{o} \quad T \frac{\partial c}{\partial s} = T \frac{\partial b}{\partial t} - b$$

cioè

$$\frac{\partial c}{\partial s} - \frac{\partial b}{\partial t} = -\frac{b}{T} \quad (9.61)$$

Confrontando la (27,a) con la (27,b), si ottiene

$$b = -AT \frac{\partial \alpha}{\partial t} \quad (9.62)$$

Portiamo questo valore nella (27,a) e (26,b), si ottiene

$$\frac{\partial c}{\partial s} = -AT \frac{\partial^2 \alpha}{\partial t^2} \quad (9.63)$$

$$dQ = cdt - AT \frac{\partial^2 \alpha}{\partial t^2} \quad (9.64)$$

Sappiamo che la tensione superficiale (dei liquidi) decresce con la temperatura; pertanto la (28,a) dà

$$b > 0 \quad (9.65)$$

Per i liquidi studiati,  $\alpha$  si presenta nella forma

$$\alpha = \alpha_0 (1 + \beta t)$$

dove  $\frac{\partial \alpha}{\partial t} = -\alpha_0 \beta$ ,  $\frac{\partial^2 \alpha}{\partial t^2} = 0$ . Quest'ultima equazione e la (28,d) mostrano che  $c$  è indipendente da  $s$ . Sostituiamo il valore di  $\frac{\partial \alpha}{\partial t}$ , viene

$$b = AT \alpha_0 \beta \quad (9.66)$$

Si ha per l'acqua, nel sistema C.G.S.,  $\alpha_0 = 80 \text{ dyn/cm}$ ,  $A = 1 : 42 \cdot 10^6 \text{ erg}$ ; si ha inoltre  $\beta = 1/550$ , da cui  $b = 1/10^6$ . Ciò mostra che *per aumentare di  $1 \text{ cm}^2$  l'area della superficie dell'acqua, bisogna spendere la milionesima parte di una piccola caloria.*

Gibbs, Van der Waals, Duhem, R. Helmholtz, Warburgm Stefan v. Lang, Einstein, Bakker, Lewis (1908), Whittaker (1908), Kleemann (1909) e altri ancora si sono occupati dell'applicazione della Termodinamica ai fenomeni capillari.

Un grande ruolo è svolto in queste ricerche da una grandezza che si può chiamare l'*energia superficiale*; la indicheremo con  $U_s$ . Abbiamo trovato prima la formula  $dU = cdt + (b + A\alpha) ds$ ; poniamo ora  $b + A\alpha = U_s$ ; dalla (28,a), abbiamo

$$U_s = A\alpha - AT \frac{\partial \alpha}{\partial t}$$

o

$$A\alpha = U_s + T \frac{\partial (A\alpha)}{\partial t} \quad (9.67)$$

Questa formula richiama immediatamente la (8-78g),

$$F = U + T \frac{\partial F}{\partial t}$$

dove  $U$  è l'energia totale e  $F$  l'energia libera. La grandezza  $A\alpha$  è quindi la parte dell'energia superficiale totale  $U_s$ , che si può cambiare in lavoro nelle trasformazioni isoterme.

Whittaker (1908) ha calcolato la grandezza  $U_s$  per l'etere, il formiato di metile,  $CCl^4$ , il benzolo e il benzolo clorato. Ha mostrato che alla temperatura critica  $T_c$ , l'energia  $U_s$ , così come  $\alpha$  sono nulli. A temperatura  $T$  decrescente,  $U_s$  comincia ad aumentare rapidamente; ma quando  $T_c - T$  raggiunge da 50 a 60°,  $U_s$ , cresce solo lentamente. Quando  $T_c - T \simeq 180^\circ$ ,  $U_s$  è stazionario e comincia poi a divenire più piccolo. Per via puramente empirica, Whittaker ha trovato la notevole relazione

$$U_s = k\rho_2 T \quad (9.68)$$

dove  $\rho_2$  è il calore latente cambiato in lavoro interno nella vaporizzazione, che studieremo particolarmente nel Capitolo XI, §5;  $k$  è una costante che non ha lo stesso valore per i diversi liquidi.

Kleemann (1909) ha calcolato la dipendenza del numero  $k$  dalle proprietà del liquido. Ha utilizzato a tale scopo l'effetto di Eotvos

$$\alpha (Mv)^{\frac{2}{d}} = k (T_c - T - d)$$

nella quale  $M$  è il peso molecolare,  $k$  e  $d$  costanti approssimativamente le stesse per tutti i liquidi; si ha in media  $k = 2,12$  e  $d = 6$ . Kleemann si è servito inoltre della formula ricordata in precedenza per la grandezza  $\rho_i$  e ha ottenuto l'espressione

$$k = \frac{CM^{\frac{1}{3}}\delta_c^{\frac{2}{d}}}{T_c} \quad (9.69)$$

dove  $\delta_c$  è la densità alla temperatura critica  $T_c$  e  $C$  è una costante, la stessa per tutti i liquidi, che vale  $C = 0,557$ .

## 5. Energia e entropia dei corpi allo stato solido e liquido

Abbiamo stabilito, per l'energia  $U(p, t)$  e l'entropia  $S(p, t)$  le formule (8-62,b) e (8-68,c), prendendo  $p$  e  $t$  come variabili indipendenti;  $U$  e  $S$  sono espressi dalle stesse formule per i corpi allo stato solido o liquido, ma le si può allora semplificare molto. Il volume dei corpi nei due stati considerati varia molto poco, quando la pressione e la temperatura cambiano; si può quindi, nella (8-62b), trascurare i due ultimi termini, e, nella (8-68c) l'ultimo termine. Inoltre  $c_p$  varia poco in funzione della pressione  $p$ , e, per questo motivo, si può sostituire  $(c_p)_0$  con la costante  $c$ . Otteniamo così

$$\begin{cases} U(p, t) &= U(p_0, t_0) + \int_{t_0}^t c_p dt \\ S(p, t) &= S(p_0, t_0) + \int_{t_0}^t c_p \frac{dt}{T} \end{cases} \quad (9.70)$$

Se trascuriamo inoltre la variazione della capacità termica  $c_p$  in funzione della temperatura  $t$ , abbiamo

$$\begin{cases} U(p, t) &= U(p_0, t_0) + c_p (t - t_0) \\ S(p, t) &= S(p_0, t_0) + c_p \log \frac{T}{T_0} \end{cases} \quad (9.71)$$

Risulta così facile scrivere l'espressione dell'energia libera  $F = U - ST$ .

## 6. Capacità termica vera secondo Clausius

Clausius chiama capacità termica vera la quantità di calore spesa esclusivamente per aumentare l'energia cinetica  $W$  delle molecole del corpo, quando la temperatura di questo corpo si innalza di 1°. La capacità termica osservata si compone della capacità termica vera e della porzione di calore speso nel lavoro interno ed esterno. Clausius scrive,

$$dQ = dW + AKTdZ \quad (9.72)$$

dove  $dZ$  indica l'aumento della disgregazione del corpo. Si deduce dalla (31,a)

$$\int \frac{dQ}{T} = \int \frac{dW}{T} + AK \int dZ$$

In un ciclo reversibile, il primo e il terzo integrale sono nulli; si ha quindi

$$\int \frac{dW}{T} = 0 \quad (9.73)$$

ma si ha inoltre evidentemente

$$\int dW = 0 \quad (9.74)$$

Clausius conclude da ciò che  $W$  è *esclusivamente una funzione della temperatura* e non dipende dallo stato del corpo. Infatti, sia  $W = f(t, x)$ , dove  $x$  è una grandezza qualunque, che determina, contemporaneamente a  $t$ , lo stato del corpo. Sia  $dW = Mdt + Ndx$ ; le formule (31,a) e (32) danno

$$\frac{\partial M}{\partial x} = \frac{\partial N}{\partial t}$$

e

$$\frac{\partial(\frac{M}{T})}{\partial x} = \frac{\partial(\frac{N}{T})}{\partial t} \quad \text{o} \quad \frac{\partial M}{\partial x} = \frac{\partial N}{\partial t} - \frac{N}{T}$$

Queste due uguaglianze danno  $N = \frac{\partial W}{\partial x} = 0$ ; cioè,  $W$  è indipendente da  $x$ ;  $M = \frac{\partial W}{\partial t}$  è allora pure indipendente da  $x$ ; ma  $M$  è la capacità termica vera e la proposizione di Clausius è così dimostrata. La variazione della capacità termica in funzione della temperatura non è in generale grande; Clausius attribuisce questa variazione al lavoro interno e considera, in generale, *la capacità termica verso di una sostanza come una grandezza costante, indipendente dallo stato di questa sostanza*. La differenza tra le capacità termiche osservate per uno stesso corpo allo stato solido o allo stato liquido si presenta quindi come una conseguenza dell'ineguaglianza del lavoro interno.

Mache (1901) ha introdotto in due modi questa proposizione notevole che il calore specifico  $c$  di un liquido deve essere uguale al doppio del calore specifico vero del suo vapore. Quest'ultimo non è altro che la grandezza  $c_v$ . Si trova effettivamente che  $c$  è quasi uguale a  $2c_v$  per  $CS^2$ , il cloroformio, il bromuro d'etile, l'acetone, l'etere acetico, il mercurio, l'amilene, l'etere etilico, l'ammoniaca e la benzene; ma, per l'acqua, si ha  $c = 2,84c_v$ .

## 7. Capacità termiche $c_p$ e $c_v$ per i corpi allo stato solido o liquido

Le formula (8-41b) e (8-58c), cioè  $c_p - c_v = a \frac{\partial v}{\partial t}$  e  $a = \frac{\partial p}{\partial t}$ , danno

$$c_v = c_p - AT \frac{\partial v}{\partial t} \frac{\partial p}{\partial t} \quad (9.75)$$

Ma sappiamo che  $\frac{\partial p}{\partial t} = -\frac{\partial p}{\partial v} \frac{\partial v}{\partial t}$ , si veda la (8-27); abbiamo quindi

$$c_v = c_p + AT \frac{\partial p}{\partial v} \left( \frac{\partial v}{\partial t} \right)^2 \quad (9.76)$$

Poniamo, in questa formula,  $\frac{\partial v}{\partial t} = av_0$  e  $\frac{\partial v}{\partial p} = -\beta v$ , otteniamo

$$c_v = c_p - AT \frac{(av_0)^2}{\beta v} \quad (9.77)$$



Si può dare a questa espressione la forma seguente:

$$c_v = c_p - AT \left( \frac{\alpha}{1 + \alpha t} \right)^2 \frac{v}{\beta} \quad (9.78)$$

Si ottiene un'espressione più esatta, considerando, nell'uguaglianza  $v = v_0 (1 + \alpha t)$ , il coefficiente  $\alpha$  come variabile, e sostituendo nella (33,a) il valore  $\frac{\partial v}{\partial t} = v_0 \left( \alpha + t \frac{\partial \alpha}{\partial t} \right)$ . La formula (33,a) diviene allora

$$c_v = c_p - AT \frac{\left( \alpha + t \frac{\partial \alpha}{\partial t} \right)^2}{\beta (1 + \alpha t)^2} v \quad (9.79)$$

Ci si può servire di questa formula, per determinare  $c_v$  e poi il rapporto  $k = c_p/c_v$ , per quanto riguarda i corpi allo stato solido o liquido, per il quali i coefficienti di comprimibilità  $\beta$  e di dilatazione termica  $\alpha$  sono noti;  $\beta$  deve essere uguale alla diminuzione relativa del volume per un aumento della pressione esterna di  $1 \text{ kg/m}^2$  e ne risulta che  $\beta = \beta_0 : 1,0333$ , dove  $\beta_0$  è il coefficiente tabulare riferito alla pressione di una atmosfera. La comprimibilità dei liquidi e dei solidi è stata studiata nel volume I, la loro dilatazione termica nel Capitolo III del presente volume. Presentiamo qui i risultati dei calcoli effettuati con una delle formule introdotte; si noti che si ha  $c_p > c_v$  per tutti i corpi, poiché la grandezza  $\alpha$ , che è la sola delle grandezze entranti nel secondo termine a poter essere negativa, non figura nei quadrati.

*Acqua.* - Prendiamo per  $c_p$  i valori trovati da Regnault, per  $\beta$  quelli di Grassi e per  $v = f(t)$  quelli di Kopp, otteniamo i valori seguenti di  $c_v$  e di  $k$ :

| $t$         | $c_p$  | $c_v$  | $k = c_p/c_v$ | $t$        | $c_p$  | $c_v$  | $k = c_p/c_v$ |
|-------------|--------|--------|---------------|------------|--------|--------|---------------|
| $-10^\circ$ | 0,9997 | 0,9921 | 1,008         | $30^\circ$ | 1,0020 | 0,9866 | 1,016         |
| 0           | 1,000  | 0,9995 | 1,001         | 40         | 1,0030 | 0,9774 | 1,026         |
| 4           | 1,0002 | 1,0002 | 1,000         | 60         | 1,0056 | 0,9567 | 1,051         |
| 10          | 1,0005 | 0,9996 | 1,001         | 80         | 1,0090 | 0,9330 | 1,081         |
| 20          | 1,0012 | 0,9949 | 1,006         | 100        | 1,0130 | 0,8891 | 1,139         |

Si spiega che si abbia  $c_p = c_v$  e  $k = 1$  a  $4^\circ$ , poiché  $v$  possiede un minimo a questa temperatura e che si conseguenza  $\frac{\partial v}{\partial t} = 0$ .

Bartoli e Stracciati (1894) hanno fornito valori numerici un poco differenti, utilizzando i valori di  $c_p$  trovati nelle loro misure; hanno inserito i valori di  $\beta$  nei risultati di osservazione di Pagliani e Vicentini e hanno preso, per il volume specifico dell'acqua, i valori ottenuti da Thiesen, Scheel e Marek; hanno ammesso inoltre che  $A = 1/428$  e hanno rapportato la piccola caloria all'acqua a  $15^\circ$ . Hanno trovato così

| $t$       | $c_v$   | $t_0$   | $t$        | $c_v$   | $t_0$   |
|-----------|---------|---------|------------|---------|---------|
| $0^\circ$ | 1,00592 | 1,00071 | $20^\circ$ | 0,99320 | 1,00628 |
| 5         | 1,00380 | 1,00002 | 25         | 0,98984 | 1,01032 |
| 10        | 1,00046 | 1,00106 | 30         | 0,98697 | 1,01516 |
| 15        | 0,99683 | 1,00318 | 35         | 0,98490 | 1,02059 |

Dieterici (1896) ha indicato, per l'acqua, la formula

$$c_v = 0,9996 \left( 1 - 0,00062t - 0,0000042t^2 \right)$$

e i valori numerici seguenti:

| $t = 0^\circ$  | $30^\circ$ | $40^\circ$ | $60^\circ$ | $80^\circ$ | $100^\circ$ |
|----------------|------------|------------|------------|------------|-------------|
| $c_p = 1,0000$ | 0,9944     | 0,9907     | 0,9992     | 1,0164     | 1,0424      |
| $c_v = 0,9996$ | 0,9855     | 0,9855     | 0,9573     | 0,9348     | 0,8957      |
| $k = 1,0000$   | 1,01       | 1,03       | 1,04       | 1,10       | 1,16        |

Per il mercurio, si ottiene a  $t = 0^\circ$  ( $c_p$  secondo Regnault,  $\beta$  secondo Amagat):

$$\begin{array}{ccc} c_p & c_v & k \\ 0,0333 & 0,0290 & 1,14 \end{array}$$

per l'alcool (etilico):

$$\begin{array}{cccc} t & c_p & c_v & k \\ 7,3^\circ & 0,5643 & 0,4456 & 1,266 \\ 13,1^\circ & 0,5781 & 0,4646 & 1,244 \\ 20^\circ & 0,613 & 0,518 & 1,183 \end{array}$$

per l'etere (etilico), secondo Drecker:

$$\begin{array}{cccc} t & c_p & c_v & k \\ 0^\circ & 0,5290 & 0,3583 & 1,376 \\ 14^\circ & 0,5373 & 0,3722 & 1,443 \end{array}$$

per il solfuro di carbonio:

$$\begin{array}{cccc} t & c_p & c_v & k \\ 25^\circ & 0,244 & 0,160 & 1,525 \end{array}$$

per il cloroformio:

$$\begin{array}{cccc} t & c_p & c_v & k \\ 25^\circ & 0,234 & 0,159 & 1,472 \end{array}$$

Dörsing ha trovato per l'etere a  $15^\circ$  il valore  $k = 1,376$ .

Per i metalli, è in genere difficile determinare la grandezza  $k$ . Citiamo due tabelle, una delle quali dovuta a Rühlmann, la seconda a Wüllner:

$$\begin{array}{cc|cc} & k & & k \\ \text{Cu} & 1,012 & \text{Cu} & 1,0222 \\ \text{Fe} & 1,008 & \text{Ottone} & 1,0261 \\ \text{Ag} & 1,016 & \text{Acciaio} & 1,0154 \\ \text{Pt} & 1,006 & & t = 20^\circ \\ & t = 0^\circ & & \end{array}$$

Lewis (1907) ha calcolato  $c_v$  con la formula (33,b) per 19 elementi solidi. Si ha  $k = 1,15$  per lo iodio. Lewis ha ottenuto, per il calore atomico  $Ac_v$  ( $A$  peso atomico), il valore medio 5,9, che è inferiore di 0,3 al valore medio 6,2 del calore atomico  $Ac_p$ . Lo scarto medio per  $Ac_v$  è soltanto metà di quello per  $Ac_p$ . La legge di Dulong e Petit è quindi meglio soddisfatta, per gli elementi solido, a volume costante che a pressione costante.

Uno studio approfondito sulle grandezze  $c_p$  e  $c_v$  per i corpi allo stato solido è stata recentemente pubblicata da Duhem (1906).

Occupiamo ora di un'altra questione. La formula (8-59,e),

$$\frac{\partial c_p}{\partial p} = -AT \frac{\partial^2 v}{\partial t^2}$$

permette di trovare come la capacità termica  $c_p$  dipende dalla pressione. Sia  $\frac{\partial c_p}{\partial p} dp = \Delta c_p$  e prendiamo  $dp = \Delta p = 1 \text{ atm}$ . Si ha allora

$$\Delta c_p = -AT \frac{\partial^2 v}{\partial t^2} \Delta p$$

Esprimendo tutte le grandezze in unità CGS, dobbiamo porre  $A = 1/42 \cdot 10^6 \text{ erg}$ ;  $\Delta p = 1 \text{ atm} = 1,014 \cdot 10^6 \text{ dyne/cm}^2$ ;  $T = 273$ . I valori trovati da Kopp danno inoltre, per l'acqua a  $0^\circ$ ,  $\frac{\partial^2 v}{\partial t^2} = 1,54 \cdot 10^{-4}$ . La capacità termica dell'acqua a  $0^\circ$  varia quindi della quantità

$$\Delta c_p = -1,025 \cdot 10^{-4}$$

quando la pressione aumenta di 1 atmosfera.

Menzioneremo ancora alcune relazioni tra le grandezze  $c_p$  e  $c_v$ . Se si sostituiscono i valori di  $k$  e  $l$  dedotti dalla (8-41f), nella (8-42a), viene

$$\frac{\partial}{\partial p} \left( c_p \frac{\partial t}{\partial v} \right) - \frac{\partial}{\partial v} \left( c_v \frac{\partial t}{\partial p} \right) = A \quad (9.80)$$

Mostriamo inoltre come la differenza  $c_p - c_v$  può essere espressa in funzione dell'energia libera  $F$  e del potenziale termodinamico  $\Phi$ . Si può facilmente trasformare la formula (33,a) nelle seguenti:

$$c_p - c_v = -AT \frac{\left( \frac{\partial p}{\partial t} \right)^2}{\left( \frac{\partial p}{\partial v} \right)} \quad \text{e} \quad c_p - c_v = -AT \frac{\left( \frac{\partial v}{\partial t} \right)^2}{\left( \frac{\partial v}{\partial p} \right)}$$

Se si sostituisce il valore di  $p$  ricavato dalla (8-72) e quello di  $v$  dedotto dalla (8-74), si ottengono le formule

$$\begin{cases} c_p - c_v = T \frac{\left( \frac{\partial^2 F}{\partial v \partial t} \right)^2}{\frac{\partial^2 F}{\partial v^2}} \\ c_p - c_v = -T \frac{\left( \frac{\partial^2 \Phi}{\partial p \partial t} \right)^2}{\frac{\partial^2 \Phi}{\partial p^2}} \end{cases} \quad (9.81)$$

## 8. Cambiamento adiabatico di stato di corpi allo stato solido o allo stato liquido

Considereremo ora l'influenza di una variazione brusca della pressione sul volume e la temperatura dei corpi allo stato solido o allo stato liquido. Impiegheremo l'indice  $s$ , per esprimere che le grandezze impiegate si riferiscono a trasformazioni adiabatiche, nelle quali l'entropia  $S$  rimane costante. Le tre espressioni (8-60a) e (8-60c), di  $dQ$  danno, quando  $dQ = 0$ ,

$$\begin{cases} c_v dt_s + AT \frac{\partial p}{\partial t} dv_s = 0 \\ c_p dt_s - AT \frac{\partial v}{\partial t} dp_s = 0 \\ c_p \frac{\partial t}{\partial v} dv_s + c_v \frac{\partial t}{\partial p} dp_s = 0 \end{cases} \quad (9.82)$$

Se ne deduce

$$\begin{cases} dt_s = - \frac{AT}{c_v} \frac{\partial p}{\partial t} dv_s \\ dt_s = \frac{AT}{c_p} \frac{\partial v}{\partial t} dp_s \\ dv_s = - \frac{1}{k} \frac{\partial t}{\partial p} \frac{\partial v}{\partial t} dp_s \end{cases} \quad (9.83)$$

Sostituiamo  $\frac{\partial p}{\partial t} = - \frac{\partial p}{\partial v} \frac{\partial v}{\partial t} = \frac{\alpha v_0}{\beta v}$ , viene

$$\begin{cases} dt_s = - \frac{AT}{c_v} \frac{\alpha v_0}{\beta v} dv_s \\ dt_s = \frac{AT}{c_p} \alpha v_0 dp_s \\ dv_s = - \frac{1}{k} \beta v dp_s \end{cases} \quad (9.84)$$

Si si determina, con la (36,a),  $\left(\frac{\partial v}{\partial t}\right)_s$ ,  $\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_s$ ,  $\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_s$  e se si tiene conto della formula (32,a),  $c_p - c_v = AT \frac{\partial v}{\partial t} \frac{\partial p}{\partial t}$ , si ottengono le relazioni notevoli

$$\begin{cases} \left(\frac{\partial v}{\partial t}\right)_s = - \frac{1}{k-1} \left(\frac{\partial v}{\partial t}\right)_p \\ \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_s = \frac{1}{k} \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_t \\ \left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_s = \frac{1}{k-1} \left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v \end{cases} \quad (9.85)$$

Ponendo  $\left(\frac{\partial v}{\partial t}\right)_s = \alpha_s v_0$  e  $\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_s = -\beta_s v$ , si può dare a  $\alpha_s$  e  $\beta_s$  il nome di coefficienti adiabatici di dilatazione termica (più esattamente di compressione) e di compressione cubica; la (36,d) dà allora

$$\begin{cases} \alpha_s = - \frac{1}{k-1} \alpha \\ \beta_s = \frac{1}{k} \beta \end{cases} \quad (9.86)$$

La seconda formula, che mostra che la comprimibilità adiabatica è  $k$  volte più piccola della comprimibilità isoterma, è particolarmente interessante.

Sia  $\theta = \Delta t$  l'aumento di temperatura sempre molto piccolo del corpo, che avviene, quando la pressione esterna aumenta bruscamente di  $P$  atmosfere. Nella seconda formula (36,c), possiamo supporre che le grandezze  $T$ ,  $c_p$ ,  $\alpha$  sono costanti, e, invece di cambiamenti infinitamente piccoli della temperatura e della pressione, introdurre i valori finiti di  $\theta$  e  $P$ , poiché in realtà  $\theta$  è sempre piccolo. Otteniamo in questo modo la formula di W. Thomson

$$\theta = 10333 \frac{AT \alpha v_0}{c_p} P \quad (9.87)$$

Quando la pressione esercitata sul corpo diminuisce bruscamente di  $P$  atmosfere, il volume di questo corpo aumenta della quantità  $\Delta v_s$  e la sua temperatura, al contrario, si abbassa di  $6^\circ$ ; se si innalza poi la temperatura di  $6^\circ$ , il volume aumenta ancora della quantità  $\frac{\alpha \theta}{1+\alpha t} v$ ; l'aumento totale di volume sarà evidentemente uguale alla compressione isoterma  $\Delta v_t$  e si ha di conseguenza

$$\Delta v_s + \frac{\alpha \theta}{1+\alpha t} v = \Delta v_t$$

Dividiamo ora i due membri di questa equazione per  $vP$  e poniamo  $\theta = P\theta_t$ , dove  $\theta_t$  è determinato dalla formula (38), nella quale si è posto  $P = 1$ . Siccome le due  $\Delta v$  sono aumenti di volume, si ha  $\Delta v_s = \beta_s v P$ ,  $\Delta v_t = \beta v P$ , e si ottiene

$$\begin{cases} \beta_1 + \frac{\alpha \theta_1}{1+\alpha t} = \beta \\ \theta_1 = 10333 \frac{AT \alpha v_0}{c_p} \end{cases} \quad (9.88)$$

Decker ha verificato l'esattezza di questa formula, osservando nel piezometro le grandezze  $\beta$  e  $\beta_s$ , e calcolando  $\beta$  con la (39). Ha trovato che i valori osservati concordano significativamente con i valori calcolati, come mostrano i numeri seguenti ( $t = 25^\circ$ ):

| Sostanza            | $\beta_s$ osservato | $\beta$ osservato    | $\beta_s$ calcolato  |
|---------------------|---------------------|----------------------|----------------------|
| Alcool              | $945 \cdot 10^{-7}$ | $1124 \cdot 10^{-7}$ | $1120 \cdot 10^{-7}$ |
| Solfuro di carbonio | $617 \cdot 10^{-7}$ | $952 \cdot 10^{-7}$  | $966 \cdot 10^{-7}$  |
| Cloroformio         | $707 \cdot 10^{-7}$ | $1035 \cdot 10^{-7}$ | $1051 \cdot 10^{-7}$ |

La formula (38) mostra che, *se un corpo si dilata ( $\alpha > 0$ ) quando lo si scalda, esso si riscalda ( $\theta > 0$ ) quando lo si comprime; se, al contrario, il corpo si contrae ( $\sigma < 0$ ) quando lo si scalda, esso si raffredda ( $\theta < 0$ ) quando lo si comprime.*

Joule ha verificato la formula (38) per l'acqua e il grasso di balena e ha constatato effettivamente un raffreddamento dell'acqua nella sua compressione, quando  $t < 4^\circ$ . La sostanza studiata era posta in un contenitore di rame, comunicante con un cilindro dotato di un pistone, sul quale si appoggiava un peso; le variazioni di temperatura erano misurate mediante un elemento termoelettrico posto all'interno del contenitore. Senza entrare in ulteriori dettagli, daremo i risultati dell'osservazione e nello stesso tempo i valori calcolati per l'acqua, usando la formula (38), dapprima dallo stesso Joule e poi da Wüllner (*Lehrbuch*, quinta ed., parte II, pag. 599, 1896). Nelle tabelle seguenti,  $p$  indica l'aumento di pressione in  $\text{kg}/\text{cm}^2$ ,  $t$  la temperatura iniziale.

#### Acqua

| $p$    | $t^\circ$ | $\theta$ osservato | $\theta$ calcolato (Joule) | $\theta$ calcolato Wüllner |
|--------|-----------|--------------------|----------------------------|----------------------------|
| 26, 19 | 1, 20°    | -0,0083°           | -0,0071°                   | -0,0069°                   |
| 26, 19 | 5, 0°     | +0,0044°           | +0,0027°                   | +0,0025°                   |
| 26, 19 | 11, 69°   | 0,0205°            | 0,0197°                    | 0,0193°                    |
| 26, 19 | 18, 38°   | 0,314°             | 0,340°                     | 0,363°                     |
| 26, 19 | 30, 00°   | 0,0544°            | 0,0563°                    | 0,0547°                    |
| 26, 17 | 31, 37°   | 0,394°             | 0,353°                     | 0,344°                     |
| 26, 17 | 40, 40°   | 0,0450°            | 0,0476°                    | 0,0434°                    |

#### Grasso di balena

| $p$    | $t^\circ$ | $\theta$ osservato | $\theta$ calcolato |
|--------|-----------|--------------------|--------------------|
| 8, 19  | 16, 00°   | 0,0792°            | 0,0886°            |
| 16, 17 | 17, 27°   | 0,1686°            | 0,1758°            |
| 29, 17 | 16, 27°   | 0,2663°            | 0,2837°            |

Dopo Joule, misure sperimentali della grandezza  $\theta$  sono state compiute da Creelmann e Crocket (1884) e poi da Burton e Marshall (1891). W. Schmidt (1905) ha misurato la comprimibilità adiabatica di diversi liquidi con un metodo acustico molto interessante.

## 9. Deformazione dei fili e delle aste

Supponiamo che un filo sia fissato ad una delle sue estremità e che sull'altra agisca una trazione  $p$ . Una variazione della forza  $p$  produce una variazione della temperatura, che può essere determinata teoricamente. Sia  $l$  la lunghezza di una parte del filo, la cui massa è uguale a 1; prendiamo  $l$  e  $p$  come variabili indipendenti determinanti lo stato del filo. Per aumentare  $l$  della quantità  $dl$ , bisogna produrre il lavoro  $pdl$  contro le forze interne del filo; come risultato di questo lavoro, si ottiene un aumento dell'energia di deformazione del filo. Si ha, pertanto

$$dQ = dU - A p dl \quad (9.89)$$

Scriviamo  $dQ$  nella forma

$$dQ = c'_p dt + h dp \quad (9.90)$$

dove  $c'_p$  è la capacità termica sotto sforzo costante. Le due espressioni di  $dQ$  danno

$$c'_p = \frac{\partial U}{\partial t} - A p \frac{\partial l}{\partial t} \quad h = \frac{\partial U}{\partial p} - A p \frac{\partial l}{\partial p}$$

Se ne deduce

$$\frac{\partial c'_p}{\partial p} - \frac{\partial h}{\partial t} = -A \frac{\partial l}{\partial p} \quad (9.91)$$

Il secondo principio dà

$$\frac{\partial \left( \frac{c'_p}{T} \right)}{\partial p} = \frac{\partial \left( \frac{h}{T} \right)}{\partial t}$$

da cui

$$\frac{\partial c'_p}{\partial p} - \frac{\partial h}{\partial t} = -\frac{h}{T} \quad (9.92)$$

Dalle (40,e) e (40,d) si ricava

$$h = AT \left( \frac{\partial l}{\partial t} \right) \quad (9.93)$$

di conseguenza (40,b) dà

$$dQ = c'_p dt + AT \frac{\partial l}{\partial t} dp \quad (9.94)$$

Se portiamo la (40,e) nella (40,e), otteniamo

$$\frac{\partial c'_p}{\partial p} = AT \frac{\partial^2 l}{\partial t^2} \quad (9.95)$$

Indichiamo il coefficiente di dilatazione lineare sotto sforzo costante  $p$  con  $\eta$ , abbiamo

$$\left( \frac{\partial l}{\partial t} \right)_p = \eta l_0 \quad (9.96)$$

e di conseguenza, dalla (41,a)

$$\left( \frac{\partial c'_p}{\partial p} \right)_t = AT l_0 \left( \frac{\partial \eta}{\partial t} \right)_p \quad (9.97)$$

La lunghezza  $l$  è una funzione di  $t$  e di  $p$ , e si ha

$$dl = l \left( \eta dt + \frac{1}{E} dp \right) \quad (9.98)$$

dove  $E$  è il modulo di Young. Abbiamo evidentemente

$$\left( \frac{\partial \eta}{\partial t} \right)_t = \left( \frac{\partial \frac{1}{E}}{\partial t} \right)_p$$

o

$$\left( \frac{\partial E}{\partial t} \right)_p = -E^2 \left( \frac{\partial \eta}{\partial p} \right)_t \quad (9.99)$$

Le formule (41,c) e (41,e) sono state introdotte per la prima volta da Benton (1903). La prima di queste relazioni dice che:

*Se il coefficiente di dilatazione lineare del filo in tensione costante aumenta (diminuisce), quando la temperatura si innalza, la capacità termica  $c'_p$  (a tensione costante) diventa più grande (più piccola), quando la tensione aumenta isotermicamente.*

La relazione (41,e) ci dà la proposizione seguente:

*Se il coefficiente di dilatazione lineare, nell'aumento isotermico della tensione, aumenta (diminuisce), il modulo di Young  $E$  diviene più piccolo (più grande), quando la temperatura cresce.* Poiché, per quasi tutti i metalli,  $E$  diviene più piccolo, al crescere della temperatura, ne risulta che il coefficiente di dilatazione lineare di un filo metallico teso è più grande di quello del filo non teso. Ciò aveva già avuto conferma dalle esperienze di Dahlaner (1872). R. Wagner (1907) ha trovato che, per un'asta di caucciù,  $E$  diviene più grande, quando la temperatura cresce, e  $\eta$  molto più piccolo, quando la tensione aumenta.

La variazione con la tensione del calore specifico  $c'_p$ , data dalla (41,c), è molto piccola. Per il rame, Benton ha trovato con il calcolo  $\Delta c'_p = 2,89 \cdot 10^{-6}$ , quando  $\Delta p = 1 \text{ kg/mm}^2$ . Una tale variazione  $\Delta c'_p$  non può essere misurata.

Nella dilatazione adiabatica si ha, secondo la (41)

$$c'_p dt + AT \frac{\partial l}{\partial p} dp = 0 \quad (9.100)$$

o, per la (41,b),

$$c'_p dt + AT l_0 \alpha dp = 0 \quad (9.101)$$

Considerando  $c'_p$  e  $\eta$  come grandezze costanti, ricaviamo dalla (41,a) la variazione molto piccola  $\theta = \Delta t$  della temperatura, nel caso in cui  $p$  aumenta bruscamente di  $P$  chilogrammi:

$$\theta = -\frac{AT\eta l_0}{c'_p} P \quad (9.102)$$

Questa è del tutto analoga alla (38). Il segno della grandezza  $\theta$  dipende da quello di  $\eta$ . La formula mostra che, *se il filo si allunga quando si scalda, si raffredda dilatandosi; se si contrae quando si scalda, si scalda dilatandosi.*

Una barretta di caucciù già allungata si accorcia quando si scalda, e si riscalda effettivamente quando si aumenta bruscamente la sua dilatazione.

Sono state effettuate misure sperimentali della grandezza  $\theta$  per la prima volta da Joule (1859), ma non avevano un grande precisione e hanno dato risultati non concordi con la formula (42). Esperienze più precise furono fatte da Edlund (1865) con l'ausilio dell'apparato rappresentato dalla figura 136. Anche i numeri che ha ottenuto non concordano, come mostra la tabella seguente, con quelli calcolati con la formula (42):

| Sostanza | $\theta$ osservato | $\theta$ calcolato |
|----------|--------------------|--------------------|
| Argento  | $-0,325^\circ$     | $-0,524^\circ$     |
| Rame     | $-0,239^\circ$     | $-0,360^\circ$     |
| Ottone   | $-0,237^\circ$     | $-0,374^\circ$     |
| Acciaio  | $-0,328^\circ$     | $-0,629^\circ$     |

Verdet e Saint-Robert pensavano che una delle ragioni di questa discordanza stia nel fatto che il coefficiente di dilatazione  $\eta$  di un filo teso, non è uguale al coefficiente di dilatazione di un filo non teso, determinato dalle osservazioni e portato nel calcolo al posto di  $\eta$ ; ma, le esperienze di Dahlander hanno mostrato che, sebbene  $\eta$  dipenda effettivamente da  $p$ , l'introduzione della correzione corrispondente aggrava ulteriormente la differenza tra le osservazioni di Edlund e la teoria. Questa discordanza è completamente scomparsa quando Haga (1882) ha determinato tutte le grandezze presenti nella formula (42), per lo stesso filo sottoposto a una dilatazione lineare. Ecco i valori numerici trovati da questo autore:

| Sostanza         | $\theta$ osservato | $\theta$ calcolato |
|------------------|--------------------|--------------------|
| Filo d'acciaio   | $-0,1076^\circ$    | $-0,1047^\circ$    |
| Filo di palladio | $-0,1405^\circ$    | $-0,1422^\circ$    |

L'accordo si può considerare come perfetto. Misure analoghe sono state compiute da Andersson (1898), Wachsmuth (1888-1904), Bell (1905), R. Wagner (1907) e altri ancora.

Wagner ha trovato che un'asta di ioduro d'argento, che possiede un coefficiente di dilatazione negativo, si scalda estendendosi: essa si comporta quindi esattamente come un'asta di caucciù già tesa. Nuove ricerche teoriche sulle azioni termiche, non solo nella dilatazione longitudinale delle aste, ma anche nella torsione e flessione sono state fatte recentemente da Wachsmuth, Slotte (1908) e, specialmente in una forma molto generale, da Brillouin (1909). Slotte ha constatato che la torsione produce un raffreddamento; per un'asta cilindrica di ferro lunga 1 metro e del diametro di 3,6 mm, questo raffreddamento raggiunge  $0,0039^\circ$  in una torsione di  $90^\circ$ .

Tutte le formule termodinamiche che abbiamo introdotto si applicano evidentemente a deformazioni reversibili, nelle quali il limite di elasticità non è superato. Così in una dilatazione come in una compressione, si constata che quando il limite di elasticità è superato, si produce improvvisamente un riscaldamento molto intenso dell'asta. Dinnie (1908) ha determinato il limite di elasticità per diverse aste metalliche, sottoponendole all'azione di un peso gradualmente crescente e misurando la loro temperatura con un termoelemento; il raffreddamento iniziale si trasformava in un modo repentino in un riscaldamento di grande intensità. Il limite di elasticità così determinato è del tutto identico a quello ottenuto nel modo abituale.

## 10. Dissociazione dei gas

La termodinamica dà la possibilità di sviluppare l'intera teoria di una serie di fenomeni, nei quali gli scambi di calore svolgono un ruolo prevalente. Tali sono le reazioni chimiche, i fenomeni di dissoluzione, ecc. Studieremo nel capitolo seguente l'applicazione della Termodinamica ai fenomeni dove i corpi passano da uno stato di aggregazione a un altro, così come ai fenomeni che avvengono a contatto dei corpi che si trovano in stati differenti; tali sono tra gli altri i fenomeni di dissociazione, nei quali la sostanza iniziale e le parti costituenti, che sono i prodotti della sua dissociazione, non si trovano tutti allo stato gassoso.

Considereremo ora la dissociazione di un gas, nel caso in cui anche i prodotti di decomposizione sono gas. La teoria è stata esposta da Gibbs.

Supponiamo che in un certo volume  $V$ , ci sia un gas parzialmente dissociato nelle sue parti costituenti, cioè una miscela di più gas. In questa miscela non distingueremo espressamente il gas non dissociato dai gas ottenuti nella dissociazione. Tutte le parti costituenti la miscela si trovano distribuite nel volume  $V$ ; indichiamo con  $p$  la pressione generale, quelle parziali con  $p_i$  ( $i = 1, 2, 3, \dots$ ) e sia  $T$  la temperatura assoluta. Sia  $n_i$  il numero di grammi-molecole di uno dei gas,  $\omega_i$  il peso molecolare di questo gas, che è proporzionale alla densità  $\delta_i$ ; per definizione,  $\omega_i$  è il peso della grammo-molecola e, di conseguenza,  $n_i\omega_i$  è il peso del gas considerato. Siccome il peso molecolare è proporzionale al peso della molecola,  $n_i$  può servire a misurare il numero delle molecole del gas; sia

$$\sum n_i = N \quad (9.103)$$

Abbiamo, per l'unità di peso del gas,  $p_i V = R_i T$ ; per la quantità in peso reale  $\omega_i n_i$ , otteniamo  $p_i V = R_i \omega_i n_i T$ ; ma  $R_i$  è inversamente proporzionale alla densità  $\delta_i$  e pertanto anche al peso molecolare:  $R_i \omega_i$  è quindi una grandezza, che è la stessa per tutti i gas; poniamo  $R_i \omega_i = H$  e abbiamo allora

$$p_i = n_i H \frac{T}{V} \quad (9.104)$$



Prendiamo la somma per tutti i gas, otteniamo

$$p = NH \frac{T}{V} \quad (9.105)$$

Le quantità relative dei diversi gas sono determinate dalle grandezze

$$h_i = \frac{n_i}{N} = \frac{n_i}{\sum n_i} \quad (9.106)$$

Indichiamo con  $v_i$  il volume di una grammo-molecola di gas, di modo che si ha, si veda (43,c),

$$v_i = \frac{V}{n_i} = \frac{V}{Nh_i} = \frac{HT}{ph_i} \quad (9.107)$$

Le formule (43,b,c,d) danno

$$p_i = ph_i \quad (9.108)$$

Siano inoltre  $U_i, S_i, \Phi_i$  l'energia, l'entropia e il potenziale termodinamico di una grammo-molecola di uno dei gas. Gibbs ha dimostrato che l'entropia  $S$  di una miscela di gas è uguale alla somma delle entropie delle sue parti costituenti. L'energia  $U$  è evidentemente uguale alla somma delle energie delle parti costituenti, per cui si può scrivere

$$U = \sum n_i U_i \quad S = \sum n_i S_i \quad (9.109)$$

Il potenziale termodinamico della miscela è  $\Phi = U - ST + pV$ .

La formula (43,c) dà  $pV = HTN = HT \sum n_i = \sum n_i HT$ . Si ha quindi

$$\Phi = \sum n_i (U_i - TS_i + HT) \quad (9.110)$$

L'aumento dell'energia  $U_i$  è proporzionale all'aumento della temperatura assoluta  $T$ ; possiamo quindi porre

$$U_i = c_i T + a_i \quad (9.111)$$

In questa formula,  $c_i$  è la capacità termica di una grammo-molecola di gas a volume costante. Otteniamo l'entropia  $S$  nel modo seguente

$$dS_i = \frac{dQ_i}{T} = \frac{dU_i + p_i dv_i}{T} = c_i \frac{dT}{T} + \frac{p_i dv_i}{T} \quad (9.112)$$

Si può trasformare il secondo membro di questa uguaglianza; la (43,e) e la (43,f) danno

$$v_i = \frac{HT}{ph_i} \quad \frac{p_i}{T} = \frac{ph_i}{HT} H$$

e di conseguenza

$$\frac{p_i dv_i}{T} = H d \log \frac{HT}{ph_i} = H d \log \frac{T}{p} - H d \log h_i + H \log H$$

Portiamo questo valore nella (46,a) e abbiamo

$$S_i = c_i \log T + H \log \frac{T}{p} - H \log h_i + k_i \quad (9.113)$$

dove  $k_i$  è la costante di integrazione, nella quale è confusa la costante  $H \log H$ . Introducendo l'espressione (47) nella (44,a), otteniamo, per l'entropia  $S$  di una miscela di numerosi gas,

$$S = \sum n_i \left( c_i \log T + H \log \frac{T}{ph_i} + k_i \right) \quad (9.114)$$

o

$$S = \sum n_i \left( c_i \log T + H \log \frac{T}{p_i} + k_i \right) \quad (9.115)$$

essendo  $p_i$  la pressione parziale di uno dei gas.

Portando la (46) e la (47) nella (45), abbiamo

$$\Phi = \sum n_i B_i + HT \sum n_i \log h_i \quad (9.116)$$

dove

$$B_i = c_i T (1 - \log T) + a_i - HT \log \frac{T}{p} - k_i T + HT \quad (9.117)$$

La grandezza  $B_i$  è indipendente da  $n_i$ , mentre  $h_i = n_i : N$ .

La condizione di equilibrio è  $d\Phi = 0$ , quando lo stato della miscela subisce, con  $T$  e  $p$  costanti, una variazione infinitamente piccola possibile, cioè una variazione del grado di dissociazione o una variazione delle grandezze  $n_i$ . Abbiamo quindi, come condizione dell'equilibrio della miscela,

$$\Delta\Phi = \sum_i \frac{\partial\Phi}{\partial n_i} \Delta n_i = 0 \quad (9.118)$$

ma si ha

$$\frac{\partial (n_i \log h_i)}{\partial n_i} = \log h_i + \frac{n_i}{h_i} \frac{\partial h_i}{\partial n_i} = \log h_i + \frac{n_i}{h_i N} = \log h_i + 1$$

e per la (49,a) dà

$$\sum B_i \Delta n_i + HT \sum (\log h_i + 1) \Delta n_i = 0 \quad (9.119)$$

Le grandezze  $\Delta n_i$  non possono essere arbitrarie: esse devono essere proporzionali ai più piccoli numeri di molecole, che si scompongono o si formano simultaneamente; indichiamo questi numeri con  $\nu_i$  e, per maggiore chiarezza, forniamo degli esempi. Supponiamo che  $HI$  si scomponga; la dissociazione avviene secondo la formula  $eHI = H^2 + I^2$ ; abbiamo allora per  $IH, H^2, I^2$  rispettivamente i valori  $\nu_1 = -2, \nu_2 = 1, \nu_3 = 1$ ; se introduciamo le grandezze

$$\sum \nu_i = \nu \quad (9.120)$$

abbiamo, nel caso considerato,  $\nu = 0$ . La dissociazione di  $Az^2O^4$  avviene secondo la formula  $Az^2O^4 = 2AzO^2$ ; si ha pertanto  $\nu_1 = -1, \nu_2 = 2$  e  $\nu = 1$ . È chiaro che almeno uno dei numeri  $\nu_i$  deve essere negativo, poiché il numero di molecole di uno dei gas almeno deve diminuire. È chiaro, dagli esempi dati, che il numero totale delle molecole può anche non cambiare; si ha allora  $\nu = 0$ . Introduciamo  $\nu_i$  al posto di  $\Delta n_i$  e portiamo la (48,b) nella (49,b); otteniamo

$$T (1 - \log T) \sum c_i \nu_i + \sum a_i \nu_i - T \sum k_i \nu_i + 2HT\nu - HT\nu \log \frac{T}{p} + HT \sum \nu_i \log h_i = 0 \quad (9.121)$$

Dalla legge di Joule e Kopp, la somma delle capacità termiche dei gas è la stessa prima e dopo la loro scomposizione o la loro combinazione; ne risulta che  $\sum c_i \nu_i = 0$ , di modo che il primo termine nella (51,a) svanisce. Introduciamo ora tre nuove costanti  $k, a, B$  definite dalle uguaglianze

$$\sum \nu_i k_i = H \log k \quad (9.122)$$

$$\sum \nu_i a_i = -H \log a \quad (9.123)$$

$$2\nu = \log \frac{k}{B} \quad (9.124)$$

Dividiamo inoltre il primo membro della (51,a) per  $HT$ , e abbiamo

$$\sum \nu_i \log h_i = \log k - \log \frac{k}{B} + \nu \log \frac{T}{p} + \frac{1}{T} \log a_i$$

cioè

$$h_1^{\nu_1} h_2^{\nu_2} h_3^{\nu_3} \dots = Ba^{\frac{1}{T}} \left( \frac{T}{p} \right)^{\nu} \quad (9.125)$$

Questa è la celebre legge di Gibbs, che esprime le condizioni di equilibrio di un mezzo gassoso, nel quale avviene una dissociazione.

Quando  $\nu = \sum \nu_i = 0$ , si ha

$$h_1^{\nu_1} h_2^{\nu_2} h_3^{\nu_3} \dots = Ba^{\frac{1}{T}} \quad (9.126)$$

Dalla (43,d), si può anche scrivere in questo caso

$$n_1^{\nu_1} n_2^{\nu_2} n_3^{\nu_3} \dots = Ba^{\frac{1}{T}} \quad (9.127)$$

Quando  $\nu = 0$ , il prodotto del primo membro è indipendente dalla pressione.

La grandezza  $a$ , che entra nelle relazioni precedenti, ha un significato semplice. Sia  $L$  il calore di dissociazione assorbito nella scomposizione di  $\nu_1$  grammo-molecole di sostanza. In assenza di lavoro esterno, abbiamo

$$L = \sum \Delta U_i = \sum (c_i T + a_i) \nu_i = \sum a_i \nu_i = -H \log a$$

poiché  $\sum c_i \nu_i = 0$ ; pertanto

$$\log a = -\frac{L}{H} \quad (9.128)$$

cioè,  $\log a$  è proporzionale al calore di dissociazione. Quando la grandezza  $a$  è stata determinata sperimentalmente, la (55) permette di calcolare il calore di dissociazione  $L$ .

Supponiamo che la sostanza, alla quale  $\nu_i$  si riferisce, si scomponga, cioè  $\nu_1$  sia negativo. Bisogna considerare due casi:

I.  $\nu = 0$ . - Abbiamo allora la relazione (54) che, quando  $L > 0$  e quindi  $a < 1$ , dà, per il prodotto del primo membro, il valore zero quando  $T = 0$ . Una delle grandezze  $n_2, n_3, \dots$  è pertanto uguale a zero, cioè quando tutte queste grandezze sono nulle, tutte le sostanze che devono formarsi nella dissociazione; per  $T = 0$ , la sostanza non è quindi del tutto dissociata. Quando  $T$  cresce,  $n_2, n_3, \dots$  aumentano pure; per  $T = \infty$ , il prodotto del primo membro raggiunge il valore limite  $B$ . La dissociazione non raggiunge quindi mai il suo valore limite. Quando  $L < 0$  e  $a > 1$ , si ha, per  $T = 0$ , il valore  $n_1 = 0$  ( $\nu_1$  è negativo); la dissociazione è completa; per  $T = \infty$ , la dissociazione raggiunge il suo minimo, ma non è nulla. Pertanto:

*Quando  $\nu = 0$ , la dissociazione è indipendente da  $p$ . Se  $L > 0$ , la dissociazione è nulla per  $T = 0$  e raggiunge il suo massimo per  $T = \infty$ , ma non è completa. Se  $L < 0$ , la dissociazione è completa per  $T = 0$  e raggiunge il suo minimo per  $T = \infty$ , ma non è nulla.*

Consideriamo, ad esempio, la dissociazione dell'acido iodidrico, per il quale  $2Hi = H^2 + I^2$ ,  $\nu_1 = -2$ ,  $\nu_2 = 1$ ,  $\nu = 0$ ; la relazione (54) dà

$$\frac{n_2 n_3}{n_1^2} = Ba^{\frac{1}{T}} \quad (9.129)$$

Le esperienze di Lemoine hanno confermato il fatto che la dissociazione di questa sostanza è indipendente dalla pressione. Planck ha calcolato che, per  $T = \infty$ , rimane non scomposto il 29%. Ha trovato inoltre, mediante la (55), che, nella scomposizione di due ( $\nu_1 = -2$ ) grammo-molecole di HI, sono assorbite 2650 piccole calorie. Si ottiene, in genere, un accordo completo con la

teoria. La relazione (56) dà le quantità relative di HI,  $H^2$  e  $I^2$ , contenute a diverse temperature nella miscela.

II.  $\nu > 0$ . - La relazione (53) mostra che la dissociazione dipende da  $p$ . Se  $L > 0$ , cioè  $a < 1$ , abbiamo  $n_2 = n_3 = \dots = 0$  per  $T = 0$ , e  $n_1 = 0$  per  $T = \infty$ . Se  $L < 0$ , cioè  $a > 1$ , otteniamo  $n_1 = 0$  per  $T = 0$  e per  $T = \infty$ , e un minimo di dissociazione per un certo valore intermedio di  $T$ ; di conseguenza:

*Quando  $\nu > 0$ , la dissociazione diminuisce al crescere della pressione. Se  $L > 0$ , la dissociazione è nulla per  $T = 0$  e completa per  $T = \infty$ . Se  $L < 0$ , la dissociazione è completa per  $T = 0$  e  $T = \infty$ ; essa raggiunge il suo minimo per un certo valore intermedio di  $T$ .*

Come esempi, nei quali si ha  $\nu > 0$  e  $L > 0$ , si possono citare le dissociazioni  $Az^2O^4 = 2AzO^2$  e  $I^2 = 2I$ , dove  $\nu_1 = -1$ ,  $\nu_2 = 2$ ,  $\nu = 1$ . In questo caso, la (52) dà

$$\frac{h_2^2}{h_1} = \frac{n_2^2}{n_1(n_1 + n_2)} = B \frac{T}{p} a^{\frac{1}{T}} \quad (9.130)$$

La relazione (57) è stata introdotta in diversi modi da Boltzmannm Jäger, ecc.

Calcoliamo ora la densità  $D$  della miscela e confrontiamola alla densità  $\delta$  del gas non dissociato, nel caso di  $Az^2O^4$ , la cui densità è  $\delta = 1,585$ . Il numero di molecole contenute nella miscela può essere preso uguale a  $n_1 + n_2$ ; se, con  $T$  e  $p$  costanti, tutto il gas fosse dissociato, il numero di molecole sarebbe uguale a  $2n_1 + n_2$ . Ne risulta che si ha  $D : \delta = (2n_1 + n_2) : (n_1 + n_2)$  o  $D : \delta = (2p_1 + p_2) : (p_1 + p_2) = (p + p_1) : p$ , poiché, dalla formula (43,b) le pressioni  $p_i$  sono rispettivamente proporzionali agli  $n_i$ . Per la stessa ragione, possiamo scrivere, al posto della (57),

$$\frac{p_2^2}{p_1} = B \frac{T}{p} a^{\frac{1}{T}} \quad (9.131)$$

Dalla proporzione precedente, traiamo  $p_1$  e poi  $p_2 = p - p_1$ :

$$p_1 = \frac{D-\delta}{\delta} p \quad p_2 = \frac{2\delta-D}{\delta} p$$

Portiamo questi valori nella (58), prendiamo i logaritmi e aggiungiamo  $\log p$  al termine costante, otteniamo la relazione seguente tra  $D$  e  $T$ :

$$\log \frac{(2\delta - D)^2}{D - \delta} = A + \frac{B}{T} + C \log T \quad (9.132)$$

Gibbs ha trovato che la densità  $D$  osservata soddisfa molto bene questa uguaglianza e L. Natanson hanno determinato la grandezza  $k = c_p : c_v$  per il gas  $AzO^2$ , servendosi del metodo di Kundt e hanno riconosciuto che  $k$  cresce, quando la densità aumenta, ciò che concorda con l'ipotesi della polimerizzazione della molecola, al diminuire della temperatura. Pochettino (1899) ha pure studiato la dissociazione di questo gas. Per la dissociazione  $PC^5 = PCl^3 + Cl^2$ , si ha  $\nu_1 = -1$ ,  $\nu_2 = 1$ ,  $\nu = 1$ , e pertanto la condizione di equilibrio

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{n_2 n_3}{n_1} = C \frac{T}{p} a^{\frac{1}{T}} \\ o \\ \frac{p_2 p_3}{p_1} = C' \frac{T}{p} a^{\frac{1}{T}} \end{array} \right. \quad (9.133)$$

è determinata dalla formula (55). Gibbs ha pure trovato per questo composto così come per altri) un accordo completo tra le densità osservate a diverse temperature e quelle ottenute teoricamente.

## 11. Mutua diffusione dei gas

Abbiamo già indicato che si ha un aumento dell'entropia nella diffusione mutua dei gas. Possiamo ora facilmente calcolare la differenza  $S - S_0$  delle entropie prima e dopo la diffusione. Abbiamo, per la grandezza  $S$ , le formule (47,a) o (47,b). Prima della diffusione, ogni gas si trova alla pressione  $p$ ; otteniamo pertanto la sua entropia, ponendo, nel termine corrispondente della somma (46,b)  $p_1 = p$ , o, nella (47,a),  $h_1 = 1$ . Si ha quindi

$$S_0 = \sum n_i \left( c_i \log T + H \log \frac{T}{p} + k_i \right) \quad (9.134)$$

Sottraiamo la (61) dalla (47,a), viene

$$S - S_0 = - \sum n_i \log h_i \quad (9.135)$$

È una grandezza positiva, poiché tutte le  $h_i$ , si veda (43,d) sono frazioni variabili. La formula (62) può evidentemente riferirsi solo a gas chimicamente diversi, poiché, per gas chimicamente identici, abbiamo  $S = S_0$ . Così quindi, l'aumento dell'entropia nella diffusione è un segno della eterogeneità chimica dei gas. Questo aumento è del tutto indipendente dalla natura dei gas, purché essi siano di natura diversa. Planck ne ha concluso ingegnosamente che la *differenza chimica di due gas non può essere rappresentata come una grandezza che varia in modo continuo e decrescente fino a zero*. È una grandezza variante in modo discontinuo, mentre le differenze fisiche tra corpi differenti possono sempre essere rappresentate da funzioni continue. Ciò costituisce una differenza profonda tra le proprietà fisiche e quelle chimiche di una sostanza.

Schiller (1904), in un lavoro interessante, ha tentato una confutazione di queste conclusioni; si deve quindi considerare ancora la questione come aperta. Una teoria generale molto approfondita della diffusione, sviluppata per via termodinamica, è dovuta a Langevin (1905).

## 12. La pressione dell'energia radiante e la legge di Stefan

Tra le applicazioni più interessanti che sono state fatte della Termodinamica ai fenomeni che abbiamo già studiato, bisogna ricordare quella relativa all'energia radiante. I lavori di Bartoli (1876), Boltzmann (1884), Galiteine (1892), Wien (1894) e Planck (1897) sono qui fondamentali. Numerose questioni di nature diverse sono state affrontate in queste ricerche. Bartoli ha dedotto per primo, da considerazioni termodinamiche, l'esistenza di una pressione di radiazione; ha mostrato che per mezzo delle radiazioni, era possibile trasportare calore da un corpo più freddo a uno più caldo; la possibilità di un tale trasporto implica che le radiazioni esercitino una pressione sull'intera superficie che si oppone alla loro libera propagazione. Otto anni dopo, Boltzmann ha mostrato che la legge di Stefan si può stabilire mediante il secondo principio della Termodinamica, conformemente all'idea introdotta da Bartoli, se si ammette che la grandezza della pressione esercitata dalle radiazioni possiede il valore che gli attribuisce la teoria elettromagnetica della luce di Maxwell; altri modi di determinare questa pressione sono stati indicati da Larmor e più recentemente da E. e F. Cosserat (1909). La dimostrazione di Boltzmann è stata completata da Galiteine e Wien; ma quest'ultimo è andato molto oltre, stabilendo le leggi dell'irraggiamento introdotte nel volume II sotto il nome di legge di Wien. Infine Planck, in una lunga serie di ricerche approfondite, ha presentato in modo molto importante la teoria dei fenomeni dell'irraggiamento. Ci limiteremo ai primi elementi di questa teoria e ci occuperemo semplicemente della pressione di radiazione e dell'introduzione della legge di Stefan.

Sia uno spazio vuoto, riempito solo dall'etere, il cui volume  $v$  è limitato da pareti spesse e la cui temperatura assoluta è  $T$ . Si può immaginare che all'interno di tale spazio esistono gli stati di irraggiamento più differenti, che non presentano né la stessa direzione dei raggi, né le stesse direzioni di vibrazione, né la stessa composizione delle lunghezze d'onda  $\lambda$ . Questi

stati di irraggiamento immaginabili sono caratterizzati dal loro grado di organizzazione o di disorganizzazione nello spazio  $v$ . Avremo, per esempio, un irraggiamento perfettamente organizzato, se lo spazio  $v$  contiene solo onde stazionarie; l'irraggiamento avrebbe così un alto grado di disorganizzazione, se vi fosse dappertutto lo stesso numero di vibrazioni, quindi la stessa lunghezza d'onda  $\lambda$ , cioè se l'irraggiamento fosse perfettamente monocromatico.

Nel movimento di un grande numero di molecole, il moto completamente disorganizzato è, come visto, il più probabile; corrisponde al moto calorifico, e ogni altro movimento meno disorganizzato ha una tendenza a trasformarsi in un moto completamente disorganizzato che costituisce il calore; questa tendenza verso lo stato più probabile non è altro che la tendenza verso lo stato di entropia massima.

Vi è un'analogia completa con lo stato dell'irraggiamento che consideriamo ora nello spazio  $v$ . Ogni stato possiede un certo coefficiente di probabilità e un certo livello di organizzazione. Lo stato dell'irraggiamento completamente disorganizzato possiede il coefficiente di probabilità più elevato. Esiste uno stato di irraggiamento ben definito, che si stabilisce da sé nello spazio  $v$ . È completamente disorganizzato; tutte le direzioni nello spazio hanno lo stesso ruolo, cioè tutte le direzioni di propagazione possibili e tutte le direzioni di vibrazione possibili si presentano con una uguale frequenza. Si può definire una grandezza, l'entropia dell'irraggiamento, che, in questo stato speciale di irraggiamento, raggiunge il suo massimo. L'energia radiante, contenuta nell'unità di volume, è una funzione della temperatura  $T$  che indicheremo con  $\psi(T)$ . Tutte le lunghezze d'onda  $\lambda$  sono contenute in questo irraggiamento; ma l'energia  $\psi(T)$  è distribuita in modo del tutto determinato tra l'infinità di irraggiamenti monocromatici. La legge di questa distribuzione è la legge dell'irraggiamento del corpo assolutamente nero considerata nel Volume II.

Mostreremo ora che l'irraggiamento deve esercitare una pressione sulle pareti dello spazio  $v$ . Sia  $v$  il volume interno di un cilindro, che supponiamo disposto verticalmente. La superficie interna della parete laterale di questo cilindro è considerata come perfettamente riflettente. La base superiore  $A$  è formata da un corpo assolutamente nero la cui temperatura è  $T_1$ , la base inferiore  $D$  da un corpo analogo di temperatura  $T_2$ , e  $T_1 > T_2$ . All'interno del cilindro sono presenti due tramezzi  $B$  e  $C$  paralleli alle basi, perfettamente riflettenti su entrambe le facce, e che, così come la parete laterale del cilindro, sono assolutamente impenetrabili al calore. I divisori  $B$  e  $C$  possono essere tolti manualmente, oppure si possono praticare aperture che si possono chiudere o aprire. L'altro tramezzo  $C$  può essere alzato o abbassato nel cilindro, come un pistone.

Supponiamo che all'inizio  $B$  sia posto nel cilindro, ma  $C$  rimosso, in modo che tutto lo spazio  $v$  sia riempito da  $B$  a  $D$  di energia radiante  $\psi(T)$ . Riponiamo  $C$  completamente in basso del cilindro, rimuoviamo  $B$  e alziamo il pistone  $C$  fino a sfiorare  $A$ . La quantità totale di energia che riempie il cilindro viene allora assorbita dal corpo nero  $A$  e si trasforma in calore. Rimettiamo ora  $B$  nel cilindro e togliamo  $C$ ; lo stato iniziale viene quindi ripristinato. Possiamo ripetere le operazioni precedenti, posizionare  $C$  in fondo al cilindro, togliere  $B$  e sollevare  $C$ , e far assorbire dal corpo  $A$  una nuova quantità di energia che si trasforma in calore. Con tali operazioni successive, quindi, togliamo calore al corpo freddo  $D$ , per trasportarlo sul corpo caldo  $A$ .

Per il secondo principio della Termodinamica, tale trasporto è possibile solo se è compensato da una trasformazione positiva che avviene simultaneamente. L'unica trasformazione di questa natura possibile nelle operazioni precedenti, è un lavoro compiuto nell'innalzamento del pistone  $C$ . Tale lavoro deve quindi avvenire e, di conseguenza, il pistone deve essere sottoposto ad una maggiore pressione sulla sua faccia superiore. Ne segue che *l'energia radiante, che si trova ai due lati del pistone  $C$ , deve esercitare su di esso una pressione, crescente con la temperatura.*

L'esistenza della pressione esercitata dalle radiazioni è stata dimostrata sperimentalmente dai lavori di L  b  deff e di Nichols e Hull, di cui noi di cui abbiamo parlato nel volume II.

La teoria elettromagnetica della luce di Maxwell porta a questo risultato che, nella normale

incidenza dei raggi su una superficie nera, la pressione deve essere uguale a  $\psi(T)$ , cioè uguale all'energia dell'unità di volume. Se la superficie è perfettamente riflettente, la pressione è doppia. Quando lo stato di irraggiamento è completamente disorganizzato, le radiazioni cadono, in tutte le direzioni possibili, sulla superficie, ha mostrato Boltzmann, con un calcolo molto semplice (simile al calcolo della pressione di un gas fatto da Clausius), che la pressione deve in questo caso essere uguale  $\frac{1}{3}\psi(T)$ .

Stabiliamo ora la legge di Stefan, secondo la quale l'irraggiamento integrale di un corpo assolutamente nero è proporzionale alla quarta potenza della temperatura assoluta. Abbiamo visto che l'irraggiamento di un corpo nero è identico all'irraggiamento che si stabilisce da solo in a spazio chiuso in tutte le parti dove la densità di energia è  $\psi(T)$ ; è quindi possibile dimostrare che si ha

$$\psi(T) = CT^4$$

Consideriamo di nuovo un cilindro, nel quale si trova un pistone mobile; sia  $v$  il volume compreso tra il pistone e il fondo del cilindro,  $T$  la temperatura assoluta dell'irraggiamento che riempie il cilindro, cioè la temperatura del corpo assolutamente nero emettente esattamente lo stesso irraggiamento. Se  $\psi(T)$  è l'energia radiante contenuta nell'unità di volume, l'energia totale  $U$  contenuta nel volume  $v$  sarà  $U = \psi v$ . Supponiamo che vi sia una variazione di stato infinitamente piccola nella quale il volume  $v$  varia di  $dv$  per spostamento del pistone; il lavoro  $dr$ , prodotto dalla pressione delle radiazioni, è uguale a  $\frac{1}{3}\psi dv$ , poiché come abbiamo visto, la pressione sull'unità di area è uguale a  $\psi/3$ .

Misurando il calore e l'energia con unità meccaniche, abbiamo quindi

$$dQ = dU + dr = d(\psi v) + \frac{1}{3}\psi dv = v d\psi + \frac{4}{3}\psi dv \quad (9.136)$$

L'energia  $\psi$  è una funzione della temperatura  $T$ , che è indipendente da  $v$ . Per una dilatazione isoterma da  $v = v_1$  a  $v = v_2$ , otteniamo

$$Q = \frac{4}{3}\psi(v_2 - v_1) \quad (9.137)$$

In un cambiamento adiabatico dove  $dQ = 0$ , abbiamo

$$\begin{aligned} v d\psi + \frac{4}{3}\psi dv &= 0 \\ \frac{d\psi}{\psi} + \frac{4}{3} \frac{dv}{v} &= 0 \\ \psi v^{\frac{4}{3}} &= \text{cost} \end{aligned} \quad (9.138)$$

*La pressione dell'energia radiante e il volume sono legati da questa significativa equazione, in un cambiamento di stato adiabatico.*

Dal secondo principio della Termodinamica,  $dQ : T$  è la differenza totale dell'entropia  $S$ ; si ha

$$dS = \frac{dQ}{T} = \frac{v}{T} d\psi + \frac{\frac{4}{3}\psi}{T} dv \quad (9.139)$$

e di conseguenza

$$\begin{aligned} \frac{\partial \left( \frac{v}{T} \right)}{\partial v} &= \frac{\partial \left( \frac{\frac{4}{3}\psi}{T} \right)}{\partial \psi} \\ \frac{1}{T} &= \frac{\frac{4}{3}}{T} - \frac{\frac{4}{3}\psi}{T^2} \frac{dT}{d\psi} \end{aligned}$$

$$T = 4\psi \frac{dT}{d\psi}$$

$$\frac{d\psi}{\psi} + 4 \frac{dT}{T}$$

da cui, integrando

$$\psi = CT^4 \quad (9.140)$$

essendo  $C$  una costante. La legge dell'irraggiamento di Stefan è quindi dimostrata.

Portiamo la (68) nella (66), otteniamo, per un cambiamento di stato adiabatico,

$$Tv^{\frac{1}{3}} = cost \quad (9.141)$$

Le relazioni (66) e (69) richiamano immediatamente le equazioni

$$pv^k = cost$$

$$Te^{k-1} = cost$$

relative al cambiamento di stato adiabatico di un gas, nel quale si ha  $k = c_p : c_v$ ; nelle (66) e (69),  $k$  è sostituito da  $4/3$ .

Dalla (68) si ricava  $T = b\psi^{\frac{1}{4}}$ , dove  $b = C^{-\frac{1}{4}}$  è una nuova costante; portiamo questo valore nella (67), otteniamo

$$dS = d\left(\frac{4}{3} \frac{v}{b} \psi^{\frac{3}{4}}\right) = d\left(\frac{4}{3} CvT^3\right)$$

da cui, per l'entropia dell'irraggiamento

$$S = cost + \frac{4}{3b} v \psi^{\frac{3}{4}} \quad (9.142)$$

$$S = cost + \frac{4}{3} CvT^3 \quad (9.143)$$

Michelson (di Mosca), Kohl (1902), Pellat (1903) e Buckingham (1904) hanno pure dato dimostrazioni di queste formule e altre relazioni analoghe.



# 10 Passaggio dallo stato solido allo stato liquido e viceversa. Applicazione della termodinamica al caso generale del passaggio di una sostanza da uno stato a un altro

## 1. Osservazioni generali. Fasi

Nei capitoli precedenti, abbiamo esteso la nozione di *stato*; abbiamo definito lo stato di una sostanza con l'insieme delle sue proprietà fisiche e abbiamo chiamato cambiamento di stato la variazione stessa di una sola delle grandezze che determinano queste proprietà, per esempio la variazione della temperatura, del volume, ecc. Torneremo ora, per brevità di linguaggio, al senso ordinario del cambiamento di stato di un corpo, cioè al passaggio da uno dei tre stati di aggregazione, solido, liquido o gassoso in un altro di questi stessi stati. Esamineremo specialmente il caso in cui una sostanza passa dallo stato solido a quello liquido e viceversa, altrimenti detti i fenomeni di fusione e di solidificazione, limitandoci alle circostanze in cui queste trasformazioni sono prodotte da una variazione della temperatura o della pressione. Considereremo separatamente, nell'ultimo Capitolo, i fenomeni di scioglimento, che sono dovuti al contatto reciproco di sostanze differenti.

Nei fenomeni in cui un corpo passa da uno stato all'altro, trattiamo del contatto di corpi fisicamente distinti, sebbene identici per la loro struttura chimica. Approfondiremo qui più completamente la nozione di *fase*, che è stata introdotta da Gibbs e che abbiamo già incontrato. Quando si hanno più sostanze a contatto o, come si dice abitualmente, un sistema di sostanze, *ogni sostanza che può essere separata da questo sistema con un processo puramente meccanico, si chiama una fase*. Quando del ghiaccio galleggia in acqua, siamo in presenza di due fasi: una fase solida e una liquida; se si trova inoltre al di sopra di esse del vapore acqueo, si ha una terza fase. La soluzione di una sostanza in un'altra rappresenta una sola fase, poiché le parti costituenti di una tale soluzione non possono essere separate le une dalle altre per via meccanica. Una soluzione non satura e il vapore acqueo sopra di essa rappresentano due fasi. Una soluzione salina satura, con un eccesso di sale non sciolto, e al di sopra di essa del vapore rappresentano tre fasi. Mediante raffreddamento di una soluzione, si possono ottenere quattro fasi: sale, ghiaccio, soluzione e vapore.

Molti corpi solidi passano, quando li si riscalda, allo stato liquido; questo fenomeno è detto *fusione* e la temperatura  $t$ , alla quale avviene, il *punto di fusione*. A questa temperatura si produce in generale anche il passaggio inverso dallo stato liquido al solido, quando si raffredda il liquido; il *punto di solidificazione* coincide allora con il punto di fusione. Vedremo che tra queste due trasformazioni esiste una differenza importante: è estremamente difficile scaldare un corpo solido al di sopra del punto di fusione, senza che esso fonda; un corpo liquido può al contrario, in certe condizioni, essere raffreddato con una relativa facilità ben al di sopra del punto di solidificazione, senza che esso passi per questo allo stato solido. Questo fenomeno è detto *soprafusione*.

La temperatura di fusione  $t$  dipende dalla pressione  $p$ , alla quale la sostanza si trova, di modo che si può porre

$$t = F(p) \quad (10.1)$$

o inversamente

$$p = f(t) \quad (10.2)$$

ma questa dipendenza non è molto marcata, poiché la temperatura  $t$  cambia poco, anche per variazioni relativamente considerevoli della pressione  $p$ .

Se un continuo apporto di calore è fornito a un corpo solido, la sua temperatura sale fino al punto di fusione e rimane poi costante, fintanto che si effettua il passaggio dallo stato solido a quello liquido. Questa trasformazione non avviene bruscamente, ma richiede un certo tempo, che dipende dalla quantità di sostanza solida e dalla velocità del flusso di calore. Quando l'intera sostanza è fusa, la temperatura della massa, ora liquida, ricomincia a crescere. Il calore, che è assorbito durante la fusione e che non produce alcun innalzamento di temperatura, è quasi esclusivamente impiegato in un lavoro interno, nell'aumento della energia potenziale della sostanza; si può trascurare il lavoro esterno, che è piccolo. Nel passaggio dallo stato liquido a quello solido, si osserva il fenomeno inverso: il raffreddamento del liquido cessa, quando il punto di solidificazione è raggiunto e la solidificazione inizia effettivamente; durante quest'ultima, la temperatura rimane costante. Una parte dell'energia potenziale della massa liquida si trasforma in energia termica, che compensa la perdita dovuta al flusso continuo di calore verso l'esterno. L'abbassamento della temperatura ricomincia, non appena la massa totale è passata allo stato solido. *Il calore assorbito nella fusione o il calore, in quantità uguale, ceduto nella solidificazione è detto calore latente di fusione o di solidificazione*; lo indicheremo con  $\rho$ . Lo si riferisce solitamente all'unità di peso della sostanza; lo riferiremo a  $1\text{ kg}$  e lo esprimeremo in calorie. Il calore latente  $\rho$  dipende dalla temperatura  $t$  alla quale avviene il passaggio della sostanza da uno stato a un altro, o della pressione  $p$  alla quale si trova la sostanza durante la trasformazione, in modo che si può scrivere

$$\rho = \varphi(t) \quad (10.3)$$

o

$$\rho = \varphi_1(p) \quad (10.4)$$

L'aumento dapprima uniforme della temperatura del corpo solido, l'arresto brusco di tale aumento, l'invariabilità assoluta della temperatura per tutta la durata della fusione, infine la ricomparsa istantanea di un aumento uniforme della temperatura, sebbene con una diversa velocità, tutti questi fenomeni compongono la tabella ideale del processo della fusione, che si osserva anche nella fusione dei corpi cristallini. Si suppone sottinteso qui un flusso uniforme di calore; per tali corpi cristallini, le grandezze  $t$  e  $\rho$  hanno un significato perfettamente preciso, ma, nella fusione dei corpi non cristallini, come il ferro, il vetro, ecc., la tabella cambia. Si osserva, in primo luogo, un rallentamento nell'incremento della temperatura, prima di raggiungere il punto di fusione; quest'ultimo è tuttavia definito in un modo sufficientemente preciso da una invariabilità durevole della temperatura durante la fusione. Ma il corpo, prima di iniziare la fusione, diviene molle e passa progressivamente, per così dire, dallo stato solido allo stato liquido; per sostanze di questo genere, la nozione di calore latente cessa quindi di avere un significato ben determinato. L'aumento del lavoro interno, e quindi anche l'assorbimento del calore latente, iniziano prima che appaia lo stato liquido, e bisogna evidentemente comprendere, nel calore latente, il calore speso per ammorbidire il corpo.

In molti corpi, il passaggio dallo stato solido a quello liquido avviene in modo così continuo che, per renderlo manifesto, bisogna dapprima scaldare lentamente la sostanza e poi rapidamente. Non vi è, in questo caso, punto di fusione determinato, a meno di considerare come tale il punto in cui la variazione di temperatura avviene con maggiore lentezza.

Molto spesso è comodo osservare la solidificazione, invece della fusione. Si abbandona la sostanza fusa a se stessa e si osserva la sua temperatura in funzione del tempo. Si ottengono così curve di raffreddamento, la cui forma è caratteristica delle sostanze considerate. Tali curve sono state determinate la prima volta da Le Chatelier (1887) e più tardi da Tammann e dai suoi allievi, inoltre da Charpy (1895), Burgess (1908), Kournakov, Plato (miscele di sali), Rengade (1909, miscele), e altri ancora. Si sono pure costruiti diversi strumenti, mediante i quali la curva di raffreddamento è registrata automaticamente, ad esempio dalla fotografia, che serve a misurare la temperatura. Slatowratsky e Tammann (1905) hanno trovato che il dominio di grande plasticità nei cristalli, prima della fusione, è tanto più piccolo quanto i cristalli contengono meno sostanze mescolate. Burgess distingue tre tipi di curve di raffreddamento: nelle prime, la temperatura rimane a lungo costante; nelle seconde, l'abbassamento della temperatura è solo molto rallentato durante la solidificazione, un innalzamento di temperatura (ricalescenza), dovuto in parte alla sopraffusione del liquido.

## 2. Il corpo solido di Tamman. Punto di fusione

Il percorso variabile del cambiamento di temperatura osservato nel riscaldamento di un corpo solido legato ad altre circostanze di cui si tratterà in seguito, ha portato Tammann a pensare che i soli cristalli sono corpi allo stato solido, cioè che la materia si trova solo nei cristalli in uno stato che differisce essenzialmente dagli stati liquido e gassoso. Questa differenza consiste essenzialmente in ciò che la materia è, nei liquidi e nei gas, allo stato di disorganizzazione completa e che quindi le grandezze fisiche sono tutte di natura scalare; nei cristalli, al contrario, la materia è perfettamente organizzata secondo una struttura reticolare; molte grandezze fisiche hanno allora proprietà vettoriali. La sostanza dei corpi amorfi è, come quella dei corpi liquidi e gassosi, allo stato di disorganizzazione completa. Vi sono quindi solo i cristalli, che differiscono essenzialmente dai corpi allo stato liquido, gassoso o amorfo, e presentano uno stato particolare della materia che si può chiamare stato solido.

Tammann ha stabilito questa conclusione con una serie di ricerche teoriche e soprattutto sperimentali, che sono classiche e che esporremo in dettaglio in seguito; faremo qui solo qualche accenno.

Abbiamo ricordato numerose volte che al di sopra della temperatura critica, un gas non può più essere liquefatto. A questa temperatura gli stati liquido e gassoso si presentano con lo stesso volume, e si può produrre una trasformazione continua da uno stato all'altro, senza variazione di volume e senza assorbimento di calore latente. Si può stabilire un passaggio continuo dallo stato liquido allo stato amorfo, quando il liquido non cristallizza raffreddandosi, ma rimane superfuso e diviene progressivamente sempre più denso, per giungere infine allo stato solido, come il vetro. Al contrario, *una trasformazione continua dallo stato liquido o amorfo nello stato cristallizzato*, non può mai avvenire, così come il passaggio di una forma cristallina in un'altra, quando vi è polimorfismo.

Tammann *considera tutti i corpi amorfi come liquidi superfusi e pensa che solo i cristalli si trovano in uno stato particolare, che si può chiamare stato solido. La trasformazione dallo stato liquido allo stato solido non può mai effettuarsi in modo continuo e, pertanto, non esiste*; per questo passaggio, di temperatura critica, che sarebbe analogo alla temperatura critica nella trasformazione dello stato liquido in quello gassoso. Torneremo ancora numerose volte su questa questione.

Si può determinare il punto di fusione, osservando l'andamento delle curve di raffreddamento prima ricordate. Come abbiamo visto, la temperatura della massa si abbassa dapprima, poi rimane per un certo tempo costante e ricomincia poi a calare. Il suo valore, nella seconda di questi tre periodi, dà il punto di fusione cercato, purché non vi sia sopraffusione. Se vi è

soprafusione, si può raffreddare il liquido al di sotto del punto di fusione e farlo bruscamente solidificare, con uno dei metodi indicati, risalendo allora la temperatura fino al punto di fusione.

Una piccola quantità della sostanza in esame viene posta in un tubo capillare, si immerge contemporaneamente un termometro in un liquido opportunamente scelto che si riscalda a poco a poco, ad esempio in acqua, acido solforico, petrolio, paraffina fusa, ecc. Il momento in cui avviene la fusione si osserva immediatamente il cambio di aspetto della sostanza, e talvolta anche perché la sostanza, liquefacendosi, comincia a fluire lungo le pareti del tubo tenuto in posizione verticale. Landolt, Piccard, Nernst e Hesse, Anschütz e Schultz, Roth, Potylitsine, Victor Meyer e altri ancora si sono occupati della questione di una misura la più precisa possibile del punto di fusione; un interessante metodo elettrico è stato proposto da Löwe. De Thierry (1905) ha determinato il punto di fusione dei non conduttori di elettricità intercalandoli tra due punti di contatto in modo da fermare una corrente nella fusione, Joukow e Kourbatow (1907) hanno disposto un corto filo metallico da studiare nel circuito principale di una batteria: nella fusione del filo questo circuito si spezzava, mettendo in azione una suoneria elettrica nel circuito secondario.

La determinazione del punto di fusione delle soluzioni (crioscopia) ha una grande importanza. Parleremo, nell'ultimo Capitolo, dei metodi impiegati a questo scopo.

Il punto di fusione dei corpi semplici sembra variare periodicamente in funzione del peso atomico. Questi periodi non sono contrassegnati in un modo preciso, ma si osserva, in ciascuna delle otto serie del sistema di Mendeieff, un aumento della temperatura di fusione con il peso atomico.

Finora non sono state ancora stabilite leggi semplici, determinanti i punti di fusione dei composti organici; si è trovato solo qualche regola, delle quali la seguente è assai curiosa. Baeyer ha indicato che, nelle serie omologhe, i termini pari e dispari si distinguono nettamente tra loro per i punti di fusione. Diamo qui i punti di fusione per la serie dell'acido succinico:

|                |      |      |                   |      |
|----------------|------|------|-------------------|------|
| $C^4H^7O^4$    | 180° |      | $C^8H^{14}O^4$    | 140° |
| $C^5H^8O^4$    |      | 97°  | $C^9H^{16}O^4$    | 106° |
| $C^6H^{10}O^4$ | 148° |      | $C^{10}H^{18}O^4$ | 127° |
| $C^7H^{12}O^4$ |      | 103° | $C^{11}H^{20}O^4$ | 108° |

Franchimont ha formulato le regole seguenti: il punto di fusione di un composto organico si innalza, quando due atomi  $H$  uniti a uno stesso atomo  $C$  sono sostituiti da un atomo  $O$ , o un atomo  $H$  dall'idrossile  $OH$ , o ancora tra atomi  $H$  uniti a uno stesso atomo  $C$  da un atomo  $Az$ . La sostituzione di  $H$  con il radicale metile abbassa il punto di fusione, quando  $H$  è unito a  $C$ ,  $O$  o  $Az$  nel gruppo ammidico.

Diverse regole sono state indicate da Petersen, Markownikow, Lenz, Solomina, Mills e altri.

Alcuni corpi si solidificano solo a temperature molto basse. Così, l'idrogeno liquido si solidifica a  $-259^\circ$ , cioè a  $14^\circ$  della scala assoluta di temperatura, l'azoto a  $-214^\circ$ , il cloro liquido a  $-100^\circ$ ; citeremo altri esempi, a proposito della liquefazione dei gas. Tra i corpi liquidi alla temperatura ordinaria, ricordiamo il solfuro di carbonio, che si solidifica a  $-113^\circ$ , l'alcool metilico a  $-97,8^\circ$ , l'alcool etilico a  $-107,3^\circ$ , il cloruro di etile a  $-141,6^\circ$ . Il mercurio si solidifica a  $-39^\circ$ . Il solo liquido che, finora (all'inizio del 1910), non è stato ancora solidificato è l'elio liquido, sebbene sia stato raffreddato fino a  $-269^\circ$  circa, cioè  $4^\circ$  assoluti.

Esistono d'altra parte dei corpi che fondono solo ad alte temperature; sono detti difficilmente fondibili. A tali corpi appartengono alcuni metalli e i loro ossidi. Sainte-Claire Deville, uno dei primi, ha fuso il platino e il silicio. Gaudin si è servito per la prima volta, nelle sue esperienze di fusione, della fiamma dell'idrogeno, dove era insufflata una corrente di ossigeno; è riuscito a fondere la calce e il quarzo. Depretz ha fuso il silicio, il boro, il titanio e il molibdeno, usando una corrente elettrica. Le esperienze più significative sono state fatte da Violle e Moissan, che hanno

costruito un forno elettrico, dove, in un piccolo spazio, è ottenuta una temperatura molto elevata mediante potenti correnti elettriche. Secondo Moissan tutti i metalli e i metalloidi fondono in questo forno, e si formano dei composti chimici determinati di metalli con il silicio, il boro e, in particolare, il carbonio; ha classificato i metalli difficilmente fondibili nell'ordine seguente: Pt, Cr, Mo, Ur, Wo, Va, quest'ultimo presentante il punto di fusione più elevato. Il diamante si gonfia nel forno elettrico e annerisce.

In questi ultimi anni, molti fisici hanno intrapreso ricerche per determinare con la massima esattezza possibile i punti di fusione di una serie di metalli difficilmente fondibili, in particolare quelli dell'oro, del rame, del platino e del palladio. Uno degli scopi principali di queste ricerche consiste nella misura precisa dei punti di fissi termometrici elevati, destinati a costruire, per i termometri a gas, i termoelementi, ecc., una scala esatta che vada fino alle alte temperature.

Le prime misure precise sono dovute a Violle (1877).

I diversi metodi, che abbiamo considerato nel Capitolo sulla pirometria, sono stati impiegati per la misura esatta dei punti di fusione. Si sono spesso utilizzati, in particolare in questi ultimi anni, i metodi della pirometria ottica. Ma, i risultati ottenuti in questo modo dipendono dai valori numerici delle costanti, che entrano nelle formule dell'irraggiamento adottato, ciò che introduce un certo grado di incertezza. Se si prende, per esempio, la formula (47), il risultato finale dipenderà dalla costante  $c$ , che è stata supposta uguale a 14500, ma alla quale diversi autori hanno attribuito altri valori, anche se poco diversi. Parleremo dapprima delle misure relative a Au, Cu, Pt e Pd.

I. ORO. - Le vecchie misure hanno fornito le seguenti temperature di fusione: Holborn e Wien (1895) 1072°, Heycock e Neville 1061,7°, D. Berthelot (1898) 1064°, Callendar (1899) 1061°, Roberts-Austen e Rose (1900) 1063°, Holborn e Day (1901) 1063,5° (in  $CO^2$ ). Tra questi autori, D. Berthelot ha impiegato il metodo ottico speciale, già da noi descritto. Holborn e Day hanno utilizzato un termoelemento (Pt-Pt+Rh). Per quanto riguarda le nuove ricerche, ricorderemo dapprima quelle di Jaquerod e Pernot (1905), che hanno misurato la temperatura mediante termometri a gas (Aria, Az, O, CO,  $CO^2$ ). Dopo aver ridotto i risultati di D. Berthelot e di Holborn e Day alla scala assoluta di temperatura, Jaquerod e Perrot hanno dato i seguenti risultati:

|                   |             |
|-------------------|-------------|
| D. Berthelot      | 1065,6°     |
| Holborn e Day     | 1064,3°     |
| Jaquerod e Perrot | 1067,4°     |
| Valore medio      | <hr/> 1066° |

Il lavoro più recente è dovuto a Day e Clément (1908); hanno impiegato un termoelemento, la cui scala era determinata da un termometro ad azoto. Hanno trovato il valore un poco inferiore di 1059,3°.

II. RAME. - I punti di fusione di Cu e Au sono molto vicini e difficili da distinguere a primo acchito; sarebbe interessante ricercare quale dei due è più elevato. I valori seguenti sono stati ottenuti:

|                   |         |
|-------------------|---------|
| Holborn e Wien    | 1082°   |
| Heycock e Neville | 1080,5° |
| Holborn e Day     | 1084,1° |
| Day e Clément     | 1081,0° |

Questi risultati si riferiscono alla fusione in spazio chiuso: all'aria aperta, Holborn e Day hanno trovato la temperatura molto più bassa di 1064,9°.

III. PLATINO E PALLADIO. - Tra le vecchie misure, ricorderemo soltanto le seguenti:

|                          | Pt    | Pd    |
|--------------------------|-------|-------|
| Holborn e Wien           | 1780° | 1587° |
| Holmann, Lawrence e Barr | 1760° | —     |

Ecco i risultati più recenti:

|                               | Pt            | Pd            |
|-------------------------------|---------------|---------------|
| Harker (1905)                 | 1710°         | —             |
| Holborn e Henning (1905)      | 1710° – 1729° | 1540° – 1549° |
| Nernst e Wartenberg (1906)    | 1745°         | 1541°         |
| Bolborn e Valentiner (1906)   | 1789°         | 1575°         |
| Waidner e Burgess (1907)      | 1753°         | 1546°         |
| Mendenhall e Ingersoll (1907) | —             | 1548° o 1576° |
| Waidner e Burgess (1909)      | 1770°         | —             |

Uno studio critico dei diversi metodi impiegati per trovare il punto di fusione del Pt è stato pubblicato da Féry e Chéneveau (1909); essa fa risaltare la grande influenza del gas che circonda il metallo.

Nernst e Wartenberg hanno utilizzato un pirometro ottico di Wanner, che hanno sottoposto a una precisa verifica; hanno assegnato alla costante  $c$  il valore  $c = 14600$ . Holborn e Valentiner hanno assunto  $c = 14200$ , valore che essi considerano come più esatto. Le esperienze di Nernst e Wartenberg hanno dato le temperature

| Pt    | Pd    |
|-------|-------|
| 1775° | 1563° |

che differiscono di poco da quelle trovate da Holborn e Valentiner. Mendenhall e Ingersoll hanno ottenuto due valori per il Pd, partendo dal punto di fusione del Pt e prendendo per quello le due temperature indicate sopra di 1745° e di 1789°. Sono giunti nello stesso modo ai numeri seguenti per il Rodio e l'Iridio:

| Rodio         | Iridio        |
|---------------|---------------|
| 1907° o 1968° | 2292° o 2388° |

IV. ALTRI CORPI A PUNTO DI FUSIONE ELEVATO. - Tra i recenti lavori, i seguenti presentano un grande interesse.

Tungsteno, Tantalio e Niobio. Waidner e Burgens (1907), Bolton (1907) e Wartenberg (1907) hanno trovato le seguenti temperature di fusione:

|                               | W             | Ta    | Nb    |
|-------------------------------|---------------|-------|-------|
| Waidner e Burgess (1907)      | 3080°         | 2910° | —     |
| Mendenhall e Ingersoll (1907) | 2800° – 2850° | —     | —     |
| Waidner e Burgess (1909)      | —             | —     | 1950° |

Wartenberg ha utilizzato il pirometro ottico di Warner; Bolton ha pure impiegato un metodo ottico.

ALTRI CORPI. Mendenhall e Ingersoll hanno trovato, per il punto di fusione del filamento della lampada di Nernst, le temperature di 2380° e 2490°.

Goodwin e Mailey (1907) hanno ottenuto per il Magnesio puro ( $MgO$ , Pirometro Warner) il punto di fusione  $1910^{\circ}$ .

Stein (1907) ha trovato che  $SiO^2$  puro diviene plastico a  $1600^{\circ}$ .

Il carbonio non è stato finora fuso. Le ricerche di Moissan hanno fatto concludere che se il carbonio può fondere è solo a pressione molto elevata. Ma le esperienze di La Rosa (1909) danno tuttavia la speranza che in certe circostanze, nell'arco elettrico e nella scintilla elettrica, una fusione del carbonio possa prodursi a pressione ordinaria.

V. NUOVE MISURE DELLE TEMPERATURE DI FUSIONE. Per concludere, citeremo i risultati di alcune misure fatte in questi ultimi anni che hanno un alto grado di esattezza. Sono le misure di Heycock e Neville (1895), Callendar (1899), Holborn e Day (1900), Burgess (1907) e Day e Clément (1908); ecco i risultati.

|              | Heycock e Neville  | Holborn e Day | Day e Clément |
|--------------|--------------------|---------------|---------------|
| Cd           | 320,7 ( <i>C</i> ) | 321,7         | —             |
| Pb           | 327,6              | 326,9         | —             |
| Zn           | 419,0              | 419,0         | 418,5         |
| Sb           | 629,5              | 630,6         | —             |
| Al           | 654,5              | 637           | —             |
| Ag           | 960,7              | 961,5         | 958,3         |
| Ag (in aria) | 955                | 955           | —             |
| Bi           | 267,5              | —             | —             |
| Bi           | 269,2 ( <i>C</i> ) | —             | —             |

I numeri indicati con (*C*) sono dovuti a Callendar.

Per Sn, Heycock e Neville hanno trovato  $231,9^{\circ}$ , Kournakow e Pouschine (1902)  $231,5^{\circ}$ .

Burgess (1907) ha studiato le temperature di fusione dei metalli del gruppo del ferro e ha ottenuto i valori seguenti:

|                |                |                |                |                |
|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| Fe             | Cr             | Co             | Ni             | Mn             |
| $1505^{\circ}$ | $1489^{\circ}$ | $1464^{\circ}$ | $1435^{\circ}$ | $1207^{\circ}$ |

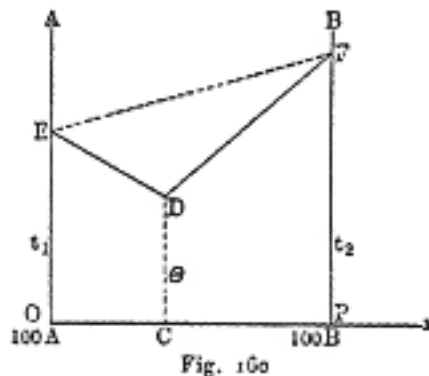
### 3. Punto di fusione di leghe e miscele

Per leghe si intendono mescolanze più o meno omogenee di metalli, ottenute per fusione combinata simultanea di questi, cioè per miscela delle parti costituenti a una temperatura sufficientemente alta perché tutte queste parti si trovino allo stato liquido. Considereremo qui non solo leghe di metalli, ma anche miscele di cristalli (cristalli misti) e di sostanze organiche fondibili. Potremmo anche considerare le soluzioni, nel caso in cui la sostanza disciolta e il solvente, presi separatamente, hanno un punto di solidificazione determinato. Si riscontra, infatti, che le leghe, le miscele di cristalli e le soluzioni possiedono per molti aspetti proprietà del tutto analoghe. Vedremo, nel capitolo sulle soluzioni, che il punto di solidificazione di una soluzione è più basso del punto di solidificazione del solvente, e daremo in questo momento la formula di van t'Hoff, che determina l'entità di questa riduzione. Si osserva che questa formula, sebbene in misura limitata, è applicabile anche a leghe e altre miscele ottenute per fusione, come stabilito dagli esperimenti di Tammann, Heycock e Neville e altri.

Non ci occuperemo dapprima di leghe, cioè di mescolanze di metalli ottenute per fusione. In questi ultimi tempi soprattutto, un grande numero di lavoro è stato dedicato ai punti di fusione delle leghe e sono stati scoperti numerosi fenomeni significativi. Considereremo dapprima un caso molto semplice, che si osserva effettivamente in diverse leghe.

L'aggiunta di una piccola quantità di un metallo a un altro metallo abbassa in generale il punto di fusione di quest'ultimo, che ha il ruolo di solvente.

Proseguiamo sull'asse  $Ox$  (fig. 160) la percentuale di metallo B nella sua lega con metallo A, il punto O corrispondente al metallo puro A (100 parti) e il punto P al metallo puro B (100 parti).



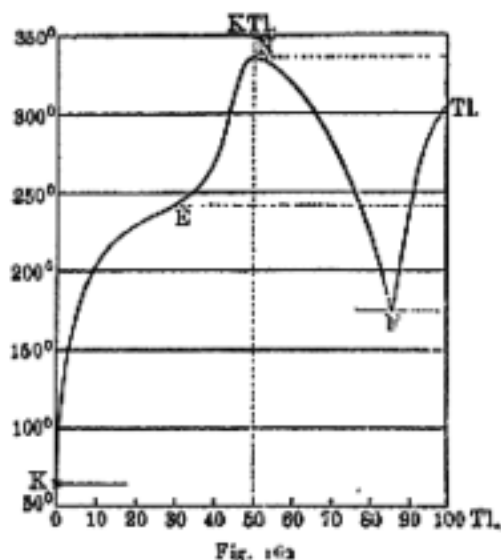
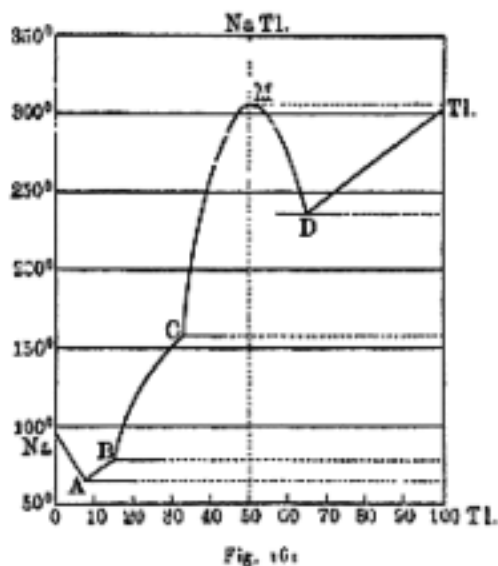
Rappresentiamo con le ordinate le temperature di fusione delle diverse leghe, essendo  $OE = t_1$  e  $PF = t_2$  le temperature di fusione dei metalli puri A e B. Quando il metallo B viene aggiunto gradualmente al metallo A, i punti di fusione sono determinati da una linea ED quasi rettilinea; quando si aggiunge gradualmente il metallo A al metallo B, si ottiene un'altra retta FD. Il punto D corrisponde a una lega specifica che Guthrie ha chiamato *eutettico*. Nel raffreddamento di una delle leghe OC, le masse, che contengono in proporzione maggiore il metallo A, si solidificano prima, mentre le masse contenenti più metallo B si separano dalle leghe CB. Se si rimuovono queste masse, alla fine rimane sempre, in una lega di qualsiasi composizione centesimale iniziale, una miscela eutettica che si solidifica in blocco a una temperatura definita  $\Theta = CD$ . Vedremo più avanti che le leghe eutettiche sono del tutto analoghe a quelle che si chiamano crioidrate, che si ottengono con soluzioni acquose. Gautier ha trovato che la linea spezzata EDF è sostituita dalla retta EF, quando i metalli A e B sono isomorfi. Il semplice andamento della curva di fusione mostrato in figura 160 è in realtà molto spesso assai più complicato. Si osserva, in molti casi, che esistono leghe corrispondenti a ben definiti composti chimici dei due metalli e che possono essere espresse da formule chimiche. Quando c'è una tale combinazione chimica tra i metalli, la linea EDF assume una forma più complessa: ha un massimo corrispondente a questo composto, e due minimi corrispondenti a due leghe eutettiche. Il massimo può pure superare il punto di fusione più elevato delle due parti della lega. Roberts-Austen ha scoperto un caso di questo tipo: è la lega Au-Al di color porpora, che corrisponde alla formula  $Al^2Au$ ; il suo punto di fusione supera quello dell'oro di  $35^\circ$ . Un altro esempio (Hg-Na e Hg-K) è stato studiato per la prima volta da Merz e Weith.

Negli ultimi anni (a partire dal 1905), è stato pubblicato un grande numero di ricerche sulla fusione delle leghe. Esse hanno mostrato che la curva di fusione, che unisce i punti E e F (fig. 160), si compone, in numerosi casi, di una serie di archi distinti, formanti tra loro angoli più o meno acuti; tra questi archi si trovano punti di massimo e di minimo. I punti singolari della curva di fusione corrispondono molto spesso a leghe, la cui composizione si può esprimere con semplici formule chimiche. Parleremo dapprima di alcune di queste vecchie ricerche.

Wright (1892), Gautier (1896) e soprattutto van Aubel (1898) hanno studiato le leghe  $Sb - Al$ . Quest'ultimo ha trovato che la lega corrispondente alla formula chimica  $SbAl$  fonde a  $1080^\circ$ , mentre i metalli puri fondono: Sb a  $630^\circ$  e Al a  $660^\circ$ . Questa lega notevole possiede, secondo van Aubel, la densità 4,2176, ciò che denota un grande aumento di volume, poiché la densità dovrebbe essere 5,2246 se non si producesse una variazione di volume nella fusione simultanea dei due metalli.



Kournakov, in parte con Pouschine, ha studiato diverse leghe metalliche K, Na, Hg, Cd, Pb, Bi, Sn e Tl e ha ottenuto molti risultati significativi. Nel suo primo lavoro, Kournakov si è occupato delle leghe K-Hg, Na-Ag, Na-Cd, Na-Bi, Na-Pb. I punti di fusione dei metalli puri sono  $97^\circ$  per il Na,  $62^\circ$  per K, e  $-39^\circ$  per Hg. quando si aggiunge progressivamente Hg al Na, il punto di fusione si abbassa con regolarità fino a  $21,25^\circ$  per una percentuale atomica di Hg di circa il 15%; la curva di fusione risale poi, presentando quattro archi separati da angoli, fino a  $346^\circ$  per una percentuale atomica di Hg che arriva al 66,74%, che corrisponde alla formula  $NaHg^2$ ; quando si continua ad aggiungere Hg, la curva ridiscende. Si ottiene anche, per  $KHg^2$ , la temperatura di  $269,7^\circ$ . Kournakov ha studiato con Pouschine le leghe del Tl con Na, K, Cd, Sn e Hg e le leghe Na-K. Le curve di fusione per Tl-Sn e Tl-Cd hanno quasi completamente la forma particolarmente semplice della figura 160. Al contrario, Tl-Na e Tl-K hanno mostrato le curve di fusione rappresentate dalle figure 161 e 162, che non richiedono alcuna spiegazione. I punti M e N corrispondono ai composti NaTl e KTl.

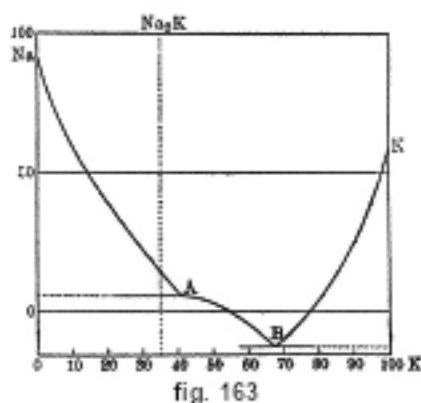


La curva di fusione nella figura 163 è pure curiosa. Il punto A corrisponde alla lega  $Na : K = 1,497 : 1$  e al punto di fusione  $6,88^\circ$ ; in B, si ha  $Na : K = 2 : 1$  e il punto di fusione è  $-12,5^\circ$ , mentre, come ricordato sopra, i punti di fusione di Na e K sono rispettivamente  $97,5^\circ$  e  $62,5^\circ$ .

Heycock e Neville hanno considerato le leghe Cu-Sn e soprattutto le leghe molto interessanti Au-Al. Contrariamente ai risultati di Roberts-Austen, questi autori hanno trovato che la lega color porpora che corrisponde alla formula  $AuAl^2$ , ha esattamente lo stesso punto di fusione dell'oro puro.

Kapp (1901) ha studiato le leghe Bi-Sn, Bi-Pb, Bi-Cd, Sn-Pb, Sn-Cd e Pb-Cd, formate con Bi, Sn, Pb e Cd. Le curve corrispondono al caso semplice della figura 160. Le leghe eutettiche hanno punti di fusione molto bassi, per esempio  $124^\circ$  circa per la lega Pb-Bi.

Boudouard ha osservato le leghe Mg-Al, la cui curva di fusione presenta due massimi e due minimi; inoltre, le leghe Cd-Mg (tre massimi corrispondenti a  $CdMg$ ,  $CdMg^4$ ,  $CdMg^{20}$  e due minimi a  $400^\circ$  e  $560^\circ$ ) e Cu-Mg (tre massimi corrispondenti a  $CuMg^2$ ,  $CuMg$ ,  $Cu^2Mg$  e quattro minimi).



Abbiamo detto che, dopo il 1905, sono stati pubblicati numerosi lavori sul punto di fusione delle leghe, specialmente in Russia, in Germania e in Francia. In Russia, la maggior parte di queste ricerche sono dovute a Kourbakow e ai suoi allievi e sono apparse nel *Journal de la Société russe phys.-chim.* e nello *Zeitschrift für anorg. Chemie*. Il numero di lavori di Tammann e dei allievi a Gottinga è enorme; essi si trovano quasi tutti nello *Zeitschrift für anorg. Chemie*. In Francia, i fisici seguenti hanno studiato i punti di fusione delle leghe; Vigouroux (Ni+Sn), Ducelliez (Co+Sn, Co+Pb, Co+Bi), Portevin (Ni+Bi), Pelabon (Au+Fe, Th+S, Sc, Fe), Charpy (Fe+C), Giran (P+S), Arrivaut (Mn+Mo), Hackspill (Pb+Ca), Guillet (Ni+Sn), ecc.

Tammann (1908) ha esposto nello *Zeitschr. f. Elektrochemie* sue ricerche e dei suoi allievi. In una tabella molto interessante, ha indicato circa 120 combinazioni di metalli tra loro, che non sono discutibili.

Le leghe di tre metalli sono state pure esaminate in modo sistematico, per esempio da Stokes (Bi-Zn-Cd) e Charpy, che ha trovato, per le leghe Pb-Bi-Sn, il punto eutettico a 96°, corrispondente alla composizione di 32% Pb, 16% Sn, 52% Bi.

Alcune leghe si distinguono per un punto di fusione estremamente basso. Indichiamo qui sotto la loro composizione, secondo le ricerche di Mazzotto, che ha riconosciuto che il punto di fusione  $t_1$  non coincide, per queste leghe, con il punto di solidificazione  $t_2$ ; nelle parentesi sono dati i punti di fusione degli elementi costitutivi.

| Elementi costitutivi     | Lega Rose | Lega Darcet | Lega Wood | Lega Lippowitz |
|--------------------------|-----------|-------------|-----------|----------------|
| Bi (260°)                | 48,66%    | 49,21%      | 52,43%    | 50,66%         |
| Pb (325°)                | 24,00%    | 32,55%      | 25,84%    | 24,97%         |
| Sn (230°)                | 27,34%    | 18,44%      | 14,73%    | 14,24%         |
| Cd (320°)                | —         | —           | 6,99%     | 10,13%         |
| Punto di fusione         | 96,8°     | 99,2°       | 75,5°     | 75,5°          |
| Punto di solidificazione | 95,5°     | 95,0°       | 67,0°     | 66,8°          |

Si sono recentemente trovate leghe di quattro metalli Bi, Pb, Sn e Cd che sono ancora più facilmente fondibili; indicheremo qui le due leghe  $25Pb + 12,5Sn + 50Bi + 12,5Cd$ , e  $12Pb + 16Sn + 60Bi + 12Cd$ , che fondono già a 55,5°.

Hallock ha ottenuto una lega liquida, scaldando fino a 100° e comprimendo leggermente una miscela di parti costituenti in polvere della lega di Wood.

Schütz (1892), così come Bachmétiqueff e Wjaroff si sono occupati della fusione degli amalgami.

Le miscele non metalliche ottenute per fusione possiedono, in molti casi, proprietà analoghe a quelle delle leghe metalliche. Le leghe Pb-Ti e Sb-Tl, studiate da Fay in collaborazione con Gillson e Achley, formano una sorta di transizione. Il piombo fonde a 322°, il tellurio a 446°, il composto Pb Tl a 917°. Citeremo anche le ricerche di Pelabon (1903) sulle miscele Bi-S, AgS-BiS, SbS-BiS. Si devono ancora indicare i numerosi studi riguardanti l'influenza delle piccole

aggiunte di metalloidi sul punto di fusione dei metalli, in particolare del ferro. Per ragioni facili da comprendere, le mescolanze Fe-C sono state, in particolare, spesso studiate, ad esempio da Roberts-Austen, Ossmin, Tschernoff e molti altri.

Le ricerche sul punto di fusione delle miscele di cristalli (cristalli misti) formano un gruppo speciale. Già Schaffgotsch (1857) aveva trovato che la mescolanza di 54,3% di  $KAzO^3$  e 45,7% di  $NaAzO^3$  fonde a  $226^\circ$ , mentre i punti di fusione delle parti costituenti sono rispettivamente  $338^\circ$  e  $313^\circ$ . Studi analoghi sono stati fatti da Guthrie. Spring è riuscito a fondere a  $100^\circ$  una mescolanza di sali  $KAzO^3$  e  $NaC^2H^4O^2$  (acetato di soda), che separatamente fondono solo al di sopra di  $300^\circ$ . Lo studio più approfondito sulle forme possibili delle curve di fusione delle miscele di cristalli è dovuta a Bakhuis Roozedoom (1899). Van Laar ha esaminato queste curve in un modo generale per le mescolanze e le leghe binarie.

Heinz, Battelli e Palazzo, Battelli e Martinetti, ma soprattutto Sapojnikoff (1903) in collaborazione con Helwich e Rdoultowski si sono occupati delle mescolanze di sostanze organiche. Diamo qui qualche risultato già vecchio:

|                      |                      |                         |       |
|----------------------|----------------------|-------------------------|-------|
| Naftalina            | 79,3°%               | Naftalina               | 79,3° |
| Paraffina            | 52,4°                | Spermaceti              | 43,9° |
| 1 part. di naftalina | 45,2°                | 1 part. di naftalina    | 36,6° |
| 3 part. di paraffina |                      | 3,5 part. di spermaceti |       |
|                      |                      |                         |       |
|                      | Naftalina            | 79,3°%                  |       |
|                      | Stearina             | 54,8°                   |       |
|                      | 1 part. di naftalina | 46,°                    |       |
|                      | 3 part. di paraffina |                         |       |

Le mescolanze citate sono eutettiche; altre miscele, al di fuori di un primo punto di fusione, ne possiedono ancora un secondo più elevato.

Sapojnikoff ha studiato le miscele binarie di naftalina con l'ortonitro fenolo, il dinitro fenolo, il trinitro fenolo (acido picrico) e il trinitrocresolo. In particolare, le due ultime sostanze hanno dato con la naftalina curve di fusioni significative. La naftalina fonde a  $80^\circ$ , il trinitrocresolo a  $103^\circ$ ; la curva di fusione della miscela ha due minimi ( $76,4^\circ$  e  $86^\circ$  circa) e un massimo ( $124,5^\circ$ ), che corrisponde a quantità molecolari uguali delle due parti costituenti.

Nei *Rapports présentés au Congrès international de Physique*, Vol. I, p. 363, Parigi, 1900, si trova una memoria importante di Roberts-Austen e Stansfield sulle leghe. Dettagli interessanti sono contenuti nell'opera di Gages, *Les alliages métalliques*, Parigi, Gauthier-Villars (*Encyclopédie scientifique des aide-mémoire*), e in quella di J. Cavallier, *Leçons sur les alliages métalliques*, Parigi, 1909.

## 4. Soprafusione

Abbiamo già detto che è possibile, raffreddando lentamente un liquido, riportarlo ad una temperatura ben al di sotto della temperatura di fusione o della temperatura uguale a quella della solidificazione. Un liquido soprafuso si solidifica istantaneamente, quando lo si agita con forza, ad esempio con una bacchetta di vetro, quando ci si insuffla un filo d'aria e, in ogni caso, quando ci si getta un piccolo frammento della sostanza solida che, per fusione, ha dato il liquido. Una volta si pensava che una condizione necessaria per la super fusione fosse la completa immobilità del liquido. Ma, Despretz e Monti hanno riconosciuto che un liquido può anche essere soprafuso in modo notevole, mentre è animato da un movimento violento. Monti raffreddava con acqua bollente fino a  $-7^\circ$ , durante agitazione molto forte e continua. Ciò ribalta l'ipotesi di un equilibrio instabile in cui si troverebbero le molecole di un liquido soprafuso e che verrebbero distrutte dall'azione meccanica di una qualsiasi perturbazione.

Fahrenheit (1724) ha per primo osservato che si può raffreddare l'acqua al di sotto di  $0^{\circ}$ . Gay-Lussac ha mostrato che si può raffreddare l'acqua fino a  $-12^{\circ}$ , ricoprendola con uno strato di olio. Despretz ha raffreddato l'acqua fino a  $-20^{\circ}$ , in tubi termometrici. Lo strumento è rappresentato in figura 164 e molto comodo per la dimostrazione della sopraffusione dell'acqua. Si compone di un termometro ordinario, il cui bulbo è inserito in un tubo di vetro contenente acqua e privato dell'aria. Quando si raffredda lentamente la parte inferiore dello strumento, immergendola in una miscela refrigerante, o quando lo si avvolge con una mussola imbevuta d'etere, l'acqua rimane facilmente superfusa fino a  $-8^{\circ}$ . Se si scuote allora lo strumento, l'acqua congela immediatamente e il termometro risale a  $0^{\circ}$ . Si osserva così la sopraffusione dell'acqua in natura: l'acqua di mare, per esempio, è talvolta in sopraffusione e quando si congela bruscamente, forse sotto l'azione del movimento prodotto da un pesce, si formano grandi quantità di ghiaccio.

La sopraffusione si ottiene facilmente con gocce di liquido che nuota in un altro liquido, come nelle esperienze note di Plateau. Dufour ha raffreddato fino a  $-20^{\circ}$  gocce d'acqua, nuotanti in una miscela di cloroformio e di olio di mandorle. Gocce di zolfo, in una soluzione di cloruro di zinco, possono essere raffreddate fino a  $20^{\circ}$ , sebbene il punto di fusione dello zolfo sia di  $110^{\circ}$ . Il fosforo, che fonde a  $44^{\circ}$ , può essere raffreddato sotto l'acqua fino a  $25^{\circ}$ , senza solidificarsi. È curioso che il più piccolo frammento di fosforo bianco, cadendo in questo liquido sopraffuso, ne determina la solidificazione, mentre il fosforo rosso non esercita la stessa azione.

Si possono collegare ai fenomeni precedenti la sopraffusione dei sali fusi, come il sale di Glauber ( $Na^2SO^4 + 10H^2O$ ), l'iposolfito di sodio ( $Na^2S^2O^3 + 5H^2O$ ), ecc. Ma qui si ottengono, per riscaldamento, soluzioni di sali nell'acqua di cristallizzazione, e, pertanto, nel raffreddamento, soluzioni soprafuse. Quando si getta in un tale liquido un piccolo pezzo dello stesso sale che esso contiene, la cristallizzazione inizia sul campo; dopo qualche tempo, tutta la massa si è solidificata, liberando una quantità di calore considerevole.

Dopo aver descritto brevemente il fenomeno della sopraffusione di un liquido, considereremo le circostanze che si osservano nella solidificazione di un tale liquido. In questi ultimi tempi, sono stati pubblicati numerosi lavori su questo argomento; basta citare in primo luogo le ricerche di Ostwald, quelle di Tammann e dei loro allievi, e infine quelle di Coppet (1907). Dobbiamo limitarci a una rapida esposizione degli aspetti essenziali.

Quando si raffredda progressivamente un liquido, si possono presentare diversi casi. Il liquido può, senza mostrare una cristallizzazione apprezzabile, divenire sempre più viscoso per poi cambiarsi in una massa amorfa, talvolta vetrosa. Abbiamo già visto che Tammann considera lo stato di un tale corpo duro semplicemente come lo stato di un liquido la cui sopraffusione si è estesa molto, ma non come lo stato al quale si deve riservare particolarmente il nome di solido. In altri casi, il liquido assume lo stato veramente solido, cioè cristallino; vi è cristallizzazione ed è questa trasformazione che è stata recentemente l'oggetto di numerosi studi. La cristallizzazione può avvenire da sé, spontaneamente, o essere prodotta dall'introduzione nel liquido di una quantità molto piccola del corpo solido.

Tammann ha preso in esame 153 sostanze; tra esse 59 potevano essere ottenute allo stato vetroso; le altre non potevano essere altrettanto soprafuse, ma tuttavia sempre da  $10^{\circ}$  a  $20^{\circ}$  e più.

Quando inizia la cristallizzazione in uno spazio determinato, essa si propaga in tutte le direzioni, o, se il liquido si trova in un tubo stretto, in una direzione unica e con una data velocità. Gernez (1882) ha per primo studiato questa velocità; ha trovato che essa è proporzionale all'entità della sopraffusione. Tumlriz e Moore hanno pure riconosciuto che la velocità di cristallizzazione cresce costantemente con la sopraffusione.

Figura 10.1: \*



Tammann ha stabilito (1897) che questo risultato non può essere considerato come del tutto esatto. ha mostrato, su una serie di sostanze, che la velocità di cristallizzazione, che indicheremo con  $v$ , aumenta dapprima con la soprafusione, rimane poi costante tra limiti di temperatura molto ampi, e infine diminuisce. Nelle soprafusioni considerevoli, quando la sostanza diviene pastoso o anche dura,  $v$  può cadere a un valore non osservabile, praticamente nullo.

Tammann ha inoltre mostrato che oltre alla velocità  $v$ , un'altra grandezza caratteristica è da considerare, nella cristallizzazione di un liquido soprafuso; è il potere di cristallizzazione, che è determinato dal numero  $n$  di nuclei o centri di cristallizzazione, che si formano spontaneamente in un dato volume in un tempo determinato. Questa grandezza aumenta con la soprafusione, raggiunge un massimo per poi diminuire rapidamente. I massimi di  $v$  e di  $n$  corrispondono a due temperature del tutto differenti.

Come esempio sorprendente, si può citare il betolo (salicilato di naftile  $\beta$ ,  $C^6H^4(OH)COO \cdot C^{10}H^7$ ) che fonde a  $95^\circ$ . Il massimo di  $v$  si ha verso  $75^\circ$ , quello di  $n$  al contrario verso  $16^\circ$ , dove  $v$  è praticamente nulla. D'altra parte,  $n$  è nullo al di sopra di  $30^\circ$  circa e al di sotto di  $-2^\circ$ ; valori importanti di  $n$  sono stati osservati solo tra  $20^\circ$  e  $10^\circ$ , cioè in una soprafusione da circa  $75^\circ$  a  $85^\circ$ . Per poter determinare  $n$  a una bassa temperatura  $t^\circ$ , la sostanza fusa deve essere dapprima raffreddata fino alla temperatura  $t^\circ$ ; ma i nuclei che si formano allora rimangono invisibili, poiché  $v$  è quasi inosservabile. Dopo aver mantenuto la fusione per un certo tempo a  $t^\circ$ , bisogna scaldare rapidamente fino a  $75^\circ$  circa, temperatura dove non si possono formare nuovi nuclei, ma dove quelli già formati a  $t^\circ$  crescono rapidamente, divengono visibili e possono essere contati.

La piperina fonde a  $129^\circ$ ; al di sopra di  $80^\circ$  e al di sotto di  $0^\circ$ ,  $n$  è impercettibile; il massimo di  $n$  si ha a  $40^\circ$ , cioè per una soprafusione di  $89^\circ$ ; il massimo di  $v$  si produce a circa  $100^\circ$ .

Coppet (1907) ha pubblicato uno studio molto approfondito sulla soprafusione. Aveva già proposto da tempo (1875) una teoria puramente cinetica di questo fenomeno; ha esteso dopo questa teoria e l'ha applicata in particolare al salolo (etere fenilico dell'acido salicilico). Non solo ha esteso la sua teoria sui copri fusi, ma anche sulle soluzioni soprafuse, particolarmente  $NaBr + 2H^2O$  e  $Na^2SO^4 + 10H^2O$ . Coppet ha trovato che il salolo, che fonde a  $42,6^\circ$ , può rimanere liquido per anni alla temperatura ordinaria; una cristallizzazione spontanea, è stata osservata a diverse temperature comprese tra  $7^\circ$  e  $25^\circ$ . Più si scalda il salolo liquido, per più tempo rimane liquido. Una violenta agitazione del salolo soprafuso a  $12^\circ$  e anche a  $7^\circ$  non ha mai prodotto solidificazione: lo stesso liquido si solidifica molto più tardi da sé a temperature comprese tra  $12^\circ$  e  $25^\circ$ . Piccole quantità di salolo liquido si solidificano più velocemente delle grandi.

Ostwald distingue due stati di soprafusione: lo stato metastabile, nel quale la solidificazione è solo provocata da un frammento solido della stessa sostanza e lo stato labile, nel quale vi può essere trasformazione spontanea nello stato solido.

Miers e M. Isaac (1907) hanno studiato le miscele di betolo e salolo. Una miscela di 74% di salolo e 26% di betolo cristallizza spontaneamente a  $15^\circ$  (punto ipercritico).

Weinberg (1908) ha mostrato che si formano bei cristalli di ghiaccio a ventaglio, quando si immerge nell'acqua superfusa un tubo stretto di vetro, nel quale si trova un piccolo pezzo di ghiaccio.

Mentre la soprafusione dei liquidi è un fenomeno molto frequente e facile da osservare, ciò che si potrebbe chiamare la soprasolidificazione dei corpi solidi è stata constatata finora solo nella naftalina da Barus.

## 5. Variazione del volume nella fusione

Il passaggio dei corpi dallo stato solido allo stato liquido e viceversa è sempre accompagnato da un cambiamento di volume, che avviene o bruscamente, o progressivamente, durante un

piccolissimo cambiamento di temperatura in prossimità del punto di fusione. Per la maggior parte dei corpi si osserva un aumento di volume durante la fusione; il fenomeno contrario, vale a dire un diminuzione di volume, si riscontra solo in pochi casi e quindi costituisce un'eccezione alla regola generale. Alcuni corpi mostrano variazioni di volume irregolari in prossimità del punto di fusione, che denotano cambiamenti nella struttura interna della sostanza, che precedono il passaggio dallo stato solido a quello liquido.

Figura 10.2: \*



fig. 165

La diminuzione di volume dell'acqua, nel passaggio dallo stato solido allo stato liquido, cioè quando il ghiaccio si cambia in acqua, presenta un notevole interesse. Hallström (1827) ha per primo studiato questo fenomeno, determinando la densità del ghiaccio e quella dell'acqua a  $0^{\circ}$ . Ha riconosciuto che il volume dell'acqua a  $0^{\circ}$  è uguale a 0,9 del volume del ghiaccio alla stessa temperatura.

Ricerche molto precise sul volume del ghiaccio e di altre sostanze nel momento della fusione sono state effettuate da Kopp (1855), che ha utilizzato lo strumento mostrato in fig. 165.

Il liquido da studiare è versato in un contenitore di vetro aperto *aa*, che si trova in un recipiente più largo sempre in vetro, pieno d'acqua, di essenza di trementina o di olio d'oliva. Quest'ultimo liquido riempie pure una parte del tubi capillare attraversante la parete di sughero che chiude il secondo recipiente. L'intero strumento è immerso nell'olio che si scalda poco alla volta. Quando la dilatazione per il calore del recipiente in vetro e del liquido che contiene è nota, si può determinare la variazione di volume della sostanza posta nel tubo *aa*. Questo volume è stato determinato con cura particolare, per temperature vicine al punto di fusione di questa sostanza. Nello studio dell'acqua, lo strumento era riempito di essenza di trementina. Kopp ha trovato che  $1\text{ cm}^3$  di acqua a  $0^{\circ}$  dà  $1,102\text{ cm}^3$  di ghiaccio, o che 1 volume di ghiaccio dà 0,908 volume d'acqua; la densità  $\delta$  del ghiaccio a  $0^{\circ}$ , rispetto all'acqua a  $4^{\circ}$ , è pertanto  $\delta = 0,9073$ . Plücker e Geissler hanno ottenuto  $\delta = 0,9158$ ; Brunner,  $\delta = 0,918$ ; Bunsen,  $\delta = 0,91674$ , prendendo la densità dell'acqua a  $0^{\circ}$  uguale a 0,99988.

Dufour ha determinato la densità di una miscela di olio e di cloroformio, nella quale il ghiaccio a  $0^{\circ}$  poteva stare in equilibrio indifferente, e ha trovato  $\delta = 0,9178$ ; ha ottenuto per l'entità della dilatazione 0,0895, cioè circa  $1/11$ . Zakrewski ha ripetuto le esperienze di Bunsen e ha trovato  $\delta = 0,91666$ .

Nichols, Barnes, Vincentm Leduc e Roth hanno recentemente determinato la densità del ghiaccio a  $0^{\circ}$ ; hanno trovato i valori seguenti:

|                |        |                      |
|----------------|--------|----------------------|
| Nichols (1899) | 0,9161 | ghiaccio artificiale |
| Nichols (1899) | 0,9181 | ghiaccio di fiume    |
| Barnes (1901)  | 0,9166 | ghiaccio di fiume    |
| Vincent (1902) | 0,9160 | ghiaccio artificiale |
| Leduc (1906)   | 0,9176 | ghiaccio artificiale |
| Roth (1908)    | 0,9168 | ghiaccio artificiale |

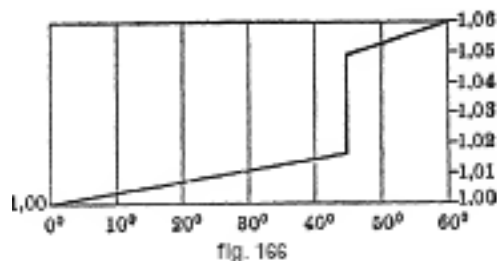
Si può assumere attualmente il valore 0,9170 come molto vicino alla densità del ghiaccio puro a  $0^{\circ}$ .

Pettersson ha studiato, per mezzo di un dilatometro particolare, il congelamento dell'acqua, dell'acido acetico e dell'acido formico. Differenti sostanze organiche sono state studiate da Ferche (benzolo), Battelli e Palazzo (naftalina, ecc.), e Heydweiller (1897, benzolo, fenolo, mentolo, timolo, naftalina e acido stearico).

Oltre all'acqua, le sostanze seguenti diminuiscono pure di volume fondendo: bismuto, antimonio, ghisa, leghe di 1 parte di Bi con 4 parti di Sb o con  $1/4$  di Na. Arons ha trovato che l'azotato di potassio subisce pure una diminuzione di volume fondendo.

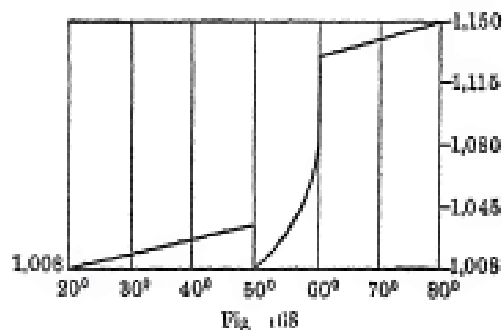
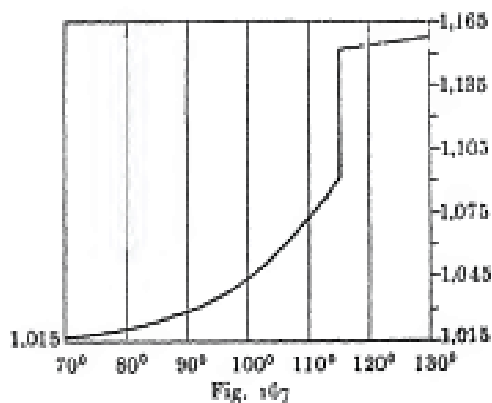
Ermann e in particolare Kopp hanno studiato una serie di corpi, che si dilatano o presentano una dilatazione irregolare nella fusione. Diamo qui i risultati più interessanti ai quali sono giunti questi fisici.

Nella figura 166, le ascisse rappresentano le temperature, le ordinate le variazioni di volume del fosforo. Fino a  $44^\circ$ , il fosforo si dilata regolarmente, essendo il coefficiente di dilatazione  $\alpha = 0,000383$ .

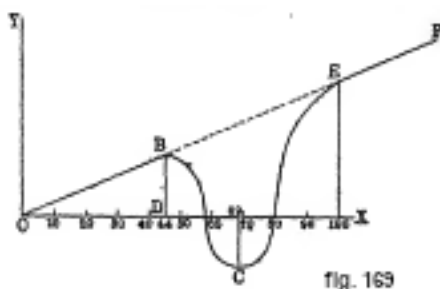


La figura 167 dà le variazioni di volume dello zolfo. Tra  $78^\circ$  e la temperatura di fusione che è di  $115^\circ$ , il volume è espresso dalla formula  $v = a + bt + ct^2$ ; a  $115^\circ$  si ha un aumento di volume del 5%. Lo zolfo liquido si dilata poi regolarmente e  $\alpha = 0,000460$ .

Il volume della stearina varia in un modo bizzarro, come mostra la figura 168. Se si prende il suo volume a  $0^\circ$  per unità, si constata che al di sotto di  $50^\circ$  il volume aumenta regolarmente fino a 1,038. A  $50^\circ$ , il volume si abbassa bruscamente a 1,0076; aumento poi rapidamente e a  $60^\circ$  diviene uguale a 1,0759. A  $60^\circ$ , la stearina fonde e il suo volume cresce allora fino a 1,129; poi, la stearina fusa si dilata regolarmente e a  $80^\circ$  raggiunge il volume 1,150. Il volume della cera non cambia al momento della fusione, ma cresce molto rapidamente tra  $35^\circ$  e il punto di fusione che è di  $64^\circ$ .



La lega di Rose presenta una anomalia alquanto strana, come si vede in fig. 169, dove la linea OBCEF dà la legge del cambiamento di volume. L'anomalia, che consiste in una diminuzione notevole del volume, avviene tra  $44^\circ$  e  $98^\circ$ . Questa lega possiede la sua massima densità a  $69^\circ$ , dove il volume è assai più piccolo che a  $0^\circ$ . La lega liquida si dilata molto regolarmente, formando la retta EF il prolungamento della retta OB.



Niels e Winkelmann, E. Wiedemann, Roberts e Wrightson, Mallet, Vincentini e Omodei, Grunmach (Hg, 1902), Hess (1904) e altri ancora si sono occupati del cambiamento di volume dei metalli nella fusione. Vincentini e Omodei hanno ottenuto, per la variazione  $\Delta$  del volume nel passaggio dei metalli dallo stato solido allo stato liquido, i valori numerici seguenti, che esprimono questa variazione in centesimi del volume stesso:

|    | $\Delta\%$ |    | $\Delta\%$ |
|----|------------|----|------------|
| Pb | 3,39       | K  | 2,6        |
| Cd | 4,72       | P  | 3,5        |
| Sn | 2,80       | Hg | 3,67       |
| Na | 2,5        | Bi | -3,31      |

|               | $\Delta\%$ |           |
|---------------|------------|-----------|
| Acqua         | 79,3°      | Bunsen    |
| Acido formico | 54,8°      | Petterson |
| Acido acetico | 46,°       | Petterson |

Mallet aveva trovato  $\Delta = 3,7\%$  per il mercurio. Grunmach (1902) ha riconosciuto che l'aumento di volume del mercurio nella fusione è dello 5,098%.

Joly (1897) ha misurato la dilatazione del basalto, dell'augite e dell'ortoclasio durante la loro fusione.

Battelli ha determinato la variazione di volume di alcune sostanze organiche nella fusione. Il volume di un grammo di sostanza che aumenta di  $(v' - v) \text{ cm}^3$  al punto di fusione  $t$ , si ha:

| Sostanza        | $t^0$ | $v' - v$ |
|-----------------|-------|----------|
| Naftalina       | 79,2  | 0,146    |
| Paraffina       | 56,0  | 0,078    |
| Spermaceti      | 43,9  | 0,098    |
| Nitro naftalina | 56,0  | 0,078    |

Toepler (1894) ha misurato la variazione di volume di diversi corpi semplici nella fusione. Ha trovato che l'aumento di volume di un grammo di sostanza è una funzione periodica del peso atomico, che decresce, in ciascuno dei gruppi del sistema di Mendeleieff, quando il peso atomico cresce. Ha confermato inoltre il risultato ottenuto da Billet che il volume dello iodio aumenta del 21% nella fusione.

Hess (1905) ha impiegato un metodo interessante per determinare il cambiamento di volume nella fusione; si basa sul principio di Archimede. Il corpo in esame si trova in un bicchiere, che è sospeso a un filo in un liquido indifferente (acqua, olio di paraffina, salnitro fuso), la cui temperatura è lentamente innalzata fino al di sopra del punto di fusione. L'improvvisa crescita è stata misurata con una bilancia a molla da Jolly e più tardi con una bilancia comune molto sensibile. Hess ha trovato i cambiamenti di volume seguenti nella fusione:

|         |        |         |                |               |
|---------|--------|---------|----------------|---------------|
| Fosforo | Stagno | Bismuto | Acido stearico | Difenilammina |
| +3,4%   | +2,6%  | -3,5%   | +6,8%          | +6%           |

Nelle sostanze pure, il cambiamento di volume avviene bruscamente, cioè a una temperatura costante  $T_0$ , che è precisamente la temperatura di fusione. Nelle sostanze impure, l'aumento rapido del volume inizia già prima che la temperatura  $T_0$  sia raggiunta. Sia ora  $v$  il volume della



sostanza allo stato solido,  $v + \Delta_1 v$  e  $v + \Delta_2 v$  i volumi alle temperature  $T_1$  e  $T_2$ . Tammann ha mostrato che il punto di fusione  $T_0$  della sostanza pura può allora essere calcolato dalla formula

$$T_0 = \frac{T_1 \Delta_1 v - T_2 \Delta_2 v}{\Delta_1 v - \Delta_2 v}$$

Mlle Sobolewa ha verificato sperimentalmente su numerose sostanze questo metodo di misura del punto di fusione  $T_0$  di una sostanza perfettamente pura, dalle osservazioni sulla sostanza impura (acquista o alterata di proposito), e ha constatato che si otteneva la temperatura  $T_0$  cercata con un errore di solo  $\pm 0,1^\circ$ .

## 6. Applicazione della Termodinamica al caso generale del passaggio di una sostanza da uno stato all'altro

Le formule che andremo a stabilire si riferiscono a tutta una serie di casi diversi, in cui una sostanza passa da uno stato (nel senso stretto del termine) a un altro: dal solido allo stato liquido, dallo stato liquido allo stato gassoso, dallo stato allotropico a un altro, ecc. Supporremo che la sostanza, quando si innalza la sua temperatura, passa da un certo primo stato (ad esempio, stato solido o liquido) a un certo secondo stato (stato liquido o gassoso). Considereremo inoltre l'unità di peso della sostanza alla temperatura  $t$ , dove una certa parte  $\mu$  si trova nel secondo stato (ad esempio fusa o vaporizzata), esistente ancora la parte  $1 - \mu$  nel primo stato. Consideriamo le grandezze  $t$  e  $\mu$  come variabili indipendenti, che determinano completamente lo stato della sostanza. La pressione  $p$  e la temperatura  $t$ , alla quale si trova portata la sostanza, saranno sempre supposte legate da una data relazione

$$p = f(t) \quad (10.5)$$

Nel paragrafo seguente, dimostreremo in modo rigoroso che una tale dipendenza deve esistere in tutti i casi in cui si applica la teoria attualmente sviluppata. Nel passaggio dallo stato solido a quello liquido, la sostanza che consideriamo può evidentemente trovarsi solo alla temperatura di fusione  $t$  corrispondente alla pressione  $p$ . Abbiamo già detto che, in questo caso,  $t = F(p)$ , da cui  $p = f(t)$ . Analogamente, per il passaggio dallo stato liquido al gassoso, in cui il vapore è sempre saturo, si dà dalla Fisica elementare, che  $p$  è una funzione di  $t$ , cioè che la tensione di vapore saturo di una sostanza data è funzione della sola temperatura.

Indichiamo con  $s$  e  $\sigma$  i volumi specifici della sostanza rispettivamente nel primo stato e nel secondo; il volume totale  $v$  occupato dall'unità di peso della sostanza è allora

$$v = (1 - \mu)s + \mu\sigma = s + \mu(\sigma - s) \quad (10.6)$$

da cui

$$\frac{\partial v}{\partial \mu} = \sigma - s \quad (10.7)$$

essendo le grandezze  $s$  e  $\sigma$  funzioni della sola temperatura. Quando di fa variare la temperatura di  $dt$  e la quantità di sostanza, che si trova nel secondo stato, di  $d\mu$ , si realizza un cambiamento di stato infinitamente piccolo e certamente reversibile della sostanza, al quale sono applicabili i due principi della Termodinamica. La quantità di calore  $dQ$ , che è assorbita dalla sostanza in questo cambiamento di stato, si può scrivere

$$dQ = X d\mu + Y dt \quad (10.8)$$

Il significato fisico delle grandezze  $X$  e  $Y$  è facile da definire. Quando  $t = \text{cost}$ ,  $dQ = X d\mu$  e si ha l'espressione della quantità di calore necessaria per far passare la quantità  $d\mu$  della sostanza

dal primo a secondo stato, senza variazione di temperatura. D'altra parte  $dQ = \rho d\mu$ , dove  $\rho$  indica il calore latente nel passaggio dell'unità di peso della sostanza dal primo al secondo stato ed essendo una funzione della temperatura

$$\rho = \varphi(t) \quad (10.9)$$

Se si confrontano queste due espressioni di  $dQ$  per  $t = cost$ , si vede che

$$X = \rho \quad (10.10)$$

Quando, per  $\mu = cost$ , la temperatura aumenta di  $dt$ , la quantità di calore  $dQ = Y dt$  serve unicamente a riscaldare di  $dt$  gradi l'unità di peso della sostanza. Indichiamo con  $C dt$  e  $c dt$  le quantità di calore necessarie per scaldare di  $dt$  gradi l'unità di peso della sostanza rispettivamente nel primo stato e nel secondo, nella condizione  $\mu = cost$ , cioè con la variazione di pressione che deve accompagnare l'aumento di temperatura, purché quest'ultima non comporti il passaggio della sostanza da uno stato a un altro;  $C$  e  $c$  sono quindi le capacità termiche della sostanza nei due stati, nella condizione che il sistema rimanga bifase. Sarebbe preferibile scrivere  $C_\mu$  e  $c_\mu$  invece di  $C$  e  $c$ , conformemente alla nostra notazione generale  $c_x$  per la capacità termica quando  $x$  è costante. Si ha evidentemente

$$dQ = (1 - \mu) C dt + \mu c dt = [C - \mu (C - c)] dt \quad (10.11)$$

pertanto

$$Y = C - \mu (C - c) \quad (10.12)$$

Il significato fisico dei coefficienti  $X, Y$  nella (8) appare così nettamente, e le formule (8), (10) e (12) danno

$$dQ = \rho d\mu + [C - \mu (C - c)] dt \quad (10.13)$$

I due principi della termodinamica ci hanno portato alle due formule (9-42) e (9-54), che diventano ponendo  $x = \mu, y = t$ :

$$\frac{\partial X}{\partial t} - \frac{\partial Y}{\partial \mu} = A \left( \frac{\partial v}{\partial \mu} \frac{\partial p}{\partial t} - \frac{\partial v}{\partial t} \frac{\partial p}{\partial \mu} \right) \quad (10.14)$$

$$\frac{\partial X}{\partial t} - \frac{\partial Y}{\partial \mu} = \frac{X}{T} \quad (10.15)$$

si vede facilmente che la (13) corrisponde alla (9-56a), osservando che  $X$  e  $Y$  figurano qui per  $X_t$  e  $c_x$ ; si può altresì ottenere ancora una terza formula uguagliando i membri di destra della (12) e (13).

Abbiamo visto che  $X = \rho$ ; la formula (11) dà inoltre  $\frac{\partial Y}{\partial \mu} = c - C$ ; inoltre, dobbiamo porre, nella 812)  $\frac{\partial v}{\partial \mu} = \sigma - s$ , si veda la (7), e  $\frac{\partial p}{\partial \mu} = 0$ , poiché  $p$  dipende solo la temperatura; le relazioni (12) e (13) danno così

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + C - c = A (\sigma - s) \frac{\partial p}{\partial t} \quad (10.16)$$

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + C - c = \frac{\rho}{T} \quad (10.17)$$

$$\rho = AT (\sigma - s) \frac{\partial p}{\partial t} \quad (10.18)$$

Ci serviremo, nei Capitoli seguenti, di queste formule fondamentali della teoria del passaggio di una sostanza da uno stato a un altro.

Stabiliremo dapprima un'espressione semplice di  $dQ$ . L'uguaglianza (15) si può scrivere

$$c - C = \frac{\partial \rho}{\partial t} - \frac{\rho}{T} = T \frac{\partial \left( \frac{\rho}{T} \right)}{\partial t}$$

portiamo questo valore nella (11,a), viene

$$dQ = Cdt + \mu dT \frac{\partial \left( \frac{\rho}{T} \right)}{\partial t} dt + \rho d\mu$$

o, come si vede facilmente,

$$dQ = Cdt + Td \left( \frac{\mu \rho}{T} \right) \quad (10.19)$$

qui l'ultimo termine contiene il differenziale totale della grandezza  $\frac{\mu \rho}{T}$  rispetto alle variabili  $t$  e  $\mu$ ,  $\rho$  dipendono solo da  $t$ .

Stabiliamo ora le interessanti relazioni, che legano le capacità termiche  $C$  e  $c$  alle capacità termiche  $C_p$  e  $c_p$  di una sostanza in due stati diversi, alla stessa pressione  $p$  e alla stessa temperatura  $t$  nelle quali avviene il passaggio da uno degli stati posto nell'altro. Per evitare qualsiasi confusione, metteremo alcune derivate tra parentesi e aggiungeremo un indice indicante la grandezza che rimane costante. La grandezza  $\frac{\partial p}{\partial t}$ , che entra nelle formule (14) e (16), deve essere scritta  $\left( \frac{\partial p}{\partial t} \right)_\mu$ , poiché  $p$  e  $t$  variano nella condizione che  $\mu = \text{cost}$ , cioè nella condizione che  $t$  rimane la temperatura della trasformazione e che il cambiamento di stato non sia accompagnato dal passaggio di una parte della sostanza da una fase a un'altra. Non bisogna confondere questa grandezza  $\left( \frac{\partial p}{\partial t} \right)_\mu$  con la grandezza  $\frac{\partial p}{\partial t}$  che interviene in molte formule del Capitolo III e che si dovrebbe scrivere  $\left( \frac{\partial p}{\partial t} \right)_v$ , poiché allora il volume sarebbe supposto costante. Abbiamo introdotto la formula generale (9-60a)

$$dQ = C_p dt - AT \left( \frac{\partial v}{\partial t} \right)_p dp$$

Nel caso attuale,  $p$  e  $t$  sono legati dall'equazione  $p = f(t)$ , di modo che si ottiene, per  $\mu = \text{cost}$ ,

$$dQ = C_p dt - AT \left( \frac{\partial v}{\partial t} \right)_p \left( \frac{\partial p}{\partial t} \right)_\mu dt = Cdt$$

si ha inoltre  $v = s$ , e pertanto

$$C = C_p - AT \left( \frac{\partial s}{\partial t} \right)_p \left( \frac{\partial p}{\partial t} \right)_\mu \quad (10.20)$$

Analogamente

$$c = c_p - AT \left( \frac{\partial \sigma}{\partial t} \right)_p \left( \frac{\partial p}{\partial t} \right)_\mu \quad (10.21)$$

L'ultimo fattore è lo stesso nella (17,a) e (17,b), ma il fattore che lo precede è diverso; si ha infatti  $\left( \frac{\partial s}{\partial t} \right)_p = \alpha s_0$ ,  $\left( \frac{\partial \sigma}{\partial t} \right)_p = \alpha' \sigma_0$ , dove  $\alpha$  e  $\alpha'$  sono i coefficienti di dilatazione a pressione costante,  $s$  e  $s_0$  i volumi specifici rispettivamente nel primo e nel secondo stato.

Si ottiene una formula significativa, sottraendo la (17,b) dalla (17,a) e sostituendo la differenza  $C - c$  con la sua espressione ricavata dalla (15), e  $AT \frac{\partial p}{\partial t}$  con la sua espressione ricavata dalla (16). Si ha allora

$$C_p - c_p = \frac{\rho}{T} - \frac{\partial p}{\partial t} + \left[ \left( \frac{\partial s}{\partial t} \right)_p - \left( \frac{\partial \sigma}{\partial t} \right)_p \right] \frac{\rho}{\sigma - s} \quad (10.22)$$

o

$$c_p = C_p + \frac{\partial \rho}{\partial t} + \rho \frac{\partial}{\partial t} \log \frac{\sigma - s}{T} \quad (10.23)$$

Questa formula permette di calcolare  $c_p$  per un vapore saturo.

La formula (16) dà

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{\rho}{AT(\sigma - s)} \quad (10.24)$$

Le formule (17,a) e (17,b) si semplificano, quando vi si introduce l'espressione (18).

All'inizio del capitolo, siamo partiti dall'ipotesi che la temperatura  $t$  della trasformazione dipende dalla pressione  $p$  e che esiste pertanto una relazione del tipo  $t = F(p)$  o  $p = f(t)$ . Dimostriamo ora che deve in effetti esistere una relazione tra  $p$  e  $t$ , e che quindi la nostra ipotesi è giustificata. Siano  $\Phi_1$  e  $\Phi_2$  i potenziali termodinamici rispettivi dell'unità di peso della sostanza nei due stati; ognuno di questi potenziali è una funzione di  $p$  e di  $t$ . Quando la quantità  $d\mu$  della sostanza passa dal primo stato al secondo, il potenziale  $\Phi$  di tutto il sistema varia della quantità  $d\Phi = (\Phi_2 - \Phi_1) d\mu$ . Il sistema si trova in equilibrio quando  $d\Phi = 0$ , poiché se  $p$  è dato, il volume  $v$  può cambiare nel passaggio da uno stato all'altro. L'equazione di condizione  $d\Phi = 0$  dà  $\Phi_2 - \Phi_1 = 0$ , o,  $\Phi_2(p, t) - \Phi_1(p, t) = 0$ ; è l'equazione che lega  $p$  e  $t$  e che giustifica la nostra ipotesi  $p = f(t)$ .

È interessante dedurre la (18) dall'uguaglianza  $\Phi_2 - \Phi_1 = 0$ ; si ha

$$\frac{\partial (\Phi_2 - \Phi_1)}{\partial t} dt + \frac{\partial (\Phi_2 - \Phi_1)}{\partial p} dp = 0 \quad (10.25)$$

Le formule (74) danno  $\frac{\partial \Phi_1}{\partial t} = -S_1$  e  $\frac{\partial \Phi_2}{\partial t} = -S_2$ , dove  $S_1, S_2$  indicano rispettivamente le entropie dell'unità di peso della sostanza nei due stati; il primo termine della (19,a) è quindi uguale a  $-(S_2 - S_1)$ . Ma  $S_2 - S_1$  rappresenta l'incremento dell'entropia del sistema, che avviene quando l'unità di peso della sostanza passa dal primo al secondo stato, e risulta dalla definizione di entropia che questo aumento è uguale al calore assorbito diviso per  $T$ ; questo calore è  $\rho$ , e si ha  $S_2 - S_1 = \frac{\rho}{T}$  e quindi

$$\frac{\partial (\Phi_2 - \Phi_1)}{\partial t} = -\frac{\rho}{T} \quad (10.26)$$

La terza delle formule (9-74), nella quale  $v$  è il volume specifico (attualmente indicato da  $s$  e  $\sigma$ ), dà inoltre

$$\frac{\partial \Phi_1}{\partial p} = As \quad \frac{\partial \Phi_2}{\partial p} = A\sigma \quad (10.27)$$

Se si porta la (19,b) e la (19,c) nella (19,a) e si divide per  $dt$ , viene

$$dt = \frac{AT(\sigma - s)}{\rho} dp \quad (10.28)$$

## 7. Influenza della pressione sul punto di fusione

Applicheremo le formule fornite nel paragrafo precedente al caso in cui la sostanza passa dallo stato solido al liquido. Allora  $p$  è la pressione alla quale si trova la sostanza in parte solida, in parte liquida;  $t$  è la temperatura di fusione corrispondente alla pressione  $p$ ,  $\rho$  il calore latente di fusione,  $s$  e  $\sigma$  rispettivamente i volumi specifici della sostanza solida e di quella liquida. La differenza  $s - \sigma$  è, in generale, una grandezza piccola rispetto a  $s$  e  $\sigma$ ; se si sceglie, come unità di peso e di volume, il chilogrammo e il metro cubo, si ha, ad esempio, per l'acqua  $\sigma = 0,001$ , per il ghiaccio  $s = 0,001091$ , e  $C$  e  $c$  sono le capacità termiche del ghiaccio e dell'acqua quando la variazione di temperatura di  $1^\circ$  è accompagnata dalla variazione di pressione determinata dalla relazione  $p = f(t)$ .

La formula (16) o (20) permette di calcolare l'influenza della pressione sul punto di fusione. La differenza  $\sigma - s$  è, come già detto, una grandezza piccola, e l'esperienza conferma che grandi variazioni della pressione  $p$  producono variazioni relativamente molto piccole della temperatura  $t$ . Possiamo pertanto, nei larghi limiti di variazione della pressione, ammettere che  $dt$  è proporzionale a  $dp$ , e considerare la formula (20) come esatta, non solo per piccole variazioni di pressione, ma anche per aumenti finiti molto grandi. Sia  $\theta$  la variazione della temperatura di fusione prodotta da una variazione della pressione di una atmosfera, cioè di  $10333 \text{ kg/m}^2$  di superficie: abbiamo allora

$$\theta = 10333 \frac{AT(\sigma - s)}{\rho} \quad (10.29)$$

Le formule (20) e (21) portano immediatamente a un risultato importante. Le grandezze  $A$  e  $T$  sono essenzialmente positive; il calore latente di fusione  $\rho$  è positivo per tutti i corpi studiati e, pertanto, il segno della grandezza  $\theta$  dipende da quello della differenza  $\sigma - s$ . Se  $\sigma > s$ , si ha  $\theta > 0$ : se  $\sigma < s$ , si ha  $\theta < 0$ . Si deduce dalla proposizione seguente:

*Quando la fusione di una sostanza è accompagnata da un aumento di volume ( $\sigma < s$ , caso comune), il punto di fusione cresce al crescere della pressione; una sostanza già fusa si può raffreddare con un innalzamento di pressione.*

*Quando la fusione di una sostanza è accompagnata da una diminuzione di volume ( $\sigma > s$ , caso raro: acqua, Bi, ghisa, ecc.), il punto di fusione si abbassa al crescere della pressione; una sostanza già solidificata può ridivenire liquida con un innalzamento di pressione.*

Si può dire in generale che la pressione favorisce il mantenimento dello stato al quale corrisponde il più piccolo volume.

Per la maggior parte dei corpi, il punto di fusione sale quindi al crescere della pressione. L'inverso avviene per il ghiaccio. Con una forte pressione il ghiaccio fonde e si ha dell'acqua, ma non del ghiaccio, alle temperature al di sotto di  $0^\circ$ . James Thomson (Lord Kelvin, 1850) lo ha verificato sperimentalmente. La formula (21) permette di calcolare  $\theta$ . Nel passaggio da ghiaccio in acqua, il volume di  $1 \text{ kg}$  di acqua è  $\sigma = 0,001 \text{ m}^3$ , quello del ghiaccio  $s = 0,001091$ ; inoltre,  $A = 1/426$ ,  $T = 273$  e  $\rho = 80$ ; se si introducono questi valori nella (21) si ottiene

$$\theta = -0,00753^\circ \quad (10.30)$$

Il punto di fusione si abbassa quindi di  $1^\circ$ , quando la pressione aumenta di  $132,8 \text{ atm}$ .



Per la verifica di questa conseguenza teorica, W. Thomson ha utilizzato lo strumento rappresentato, in parte schematicamente, in fig. 170. Un recipiente in vetro è riempito di ghiaccio e di acqua; contiene un manometro ad aria  $M$  e un termometro a etere sensibile  $T$ , che permette di determinare la temperatura tra  $-0,6^\circ$  e  $1^\circ$  con approssimazione di  $1$  a  $1/150$ . Il termometro è

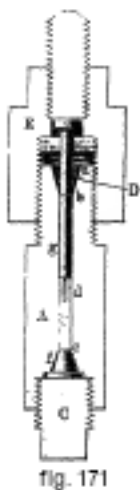
posto in un rivestimento spesso, che sottrae il suo bulbo all'azione della pressione. Il pistone P serve ad aumentare la pressione, che è misurata con il manometro M. Per ogni valore della pressione si stabilisce una temperatura di fusione, cioè uno stato di equilibrio corrispondente alla pressione data. I risultati delle osservazioni son indicati nella tabella seguente:

| Pressione      | $t^0$           | $v' - v$        |
|----------------|-----------------|-----------------|
| 1 atmosfera    | $0,00^\circ$    | $0,00^\circ$    |
| 8,1 atmosfere  | $-0,0575^\circ$ | $-0,0535^\circ$ |
| 16,8 atmosfere | $-0,1287^\circ$ | $-0,1190^\circ$ |

Secondo questa tabella, la variazione del punto di fusione, quando la pressione cresce di una atmosfera, è  $\theta = -0,00812$ , ciò è in accordo in modo notevole con il valore della (22).

Dewar ha trovato  $\theta = -0,0072$  nelle sue esperienze; ha innalzato la pressione fino a 700 atmosfere. Goossens al contrario l'ha abbassata e ha constatato che, a una pressione di 5 *mm*, il ghiaccio fonde a  $+0,0066^\circ$ . Amagat ha osservato che quando del ghiaccio si trasforma completamente in acqua per compressione, quest'ultima rimane liquida, quando la pressione ridiventa normale; si tra qui evidentemente di soprafusione dell'acqua.

Figura 10.3: \*



Mousson ha mostrato che l'acqua, sotto una pressione molto elevato, rimane liquido fino  $-18^\circ$ , o più esattamente che il ghiaccio fonde anche a  $-18^\circ$ . Il suo strumento è rappresentato in sezione in fig. 171. Nel prisma d'acciaio A è inciso un canale, dove si trova un cilindro di rame *g*; contro questo cilindro si appoggia un'asta di acciaio D, con la quale può essere esercitata una pressione molto grande, facendo ruotare il dado E per mezzo di una lunga leva. Lo strumento è dapprima capovolto, in modo che C si trova in alto, E in basso. Le parti C e c sono tolte e il tubo in A è riempito d'acqua, nella quale si immerge un piccolo cilindro di rame *d*. Il tubo è allora raffreddato e l'acqua congelata; si mette in posizione il cono *c* e la vite C, e l'intero strumento è riportato nella

posizione indicata in figura. Lo strumento è poi circondato da una miscela refrigerante e si esercita una pressione considerevole sul cilindro di ghiaccio, facendo ruotare molto lentamente il dado E. Quando, dopo un certo tempo, si svita C, si constata che il cilindro *d* si trova all'apertura inferiore del canale, ciò che dimostra che il ghiaccio è fuso durante l'esperienza, benché la sua temperatura sia scesa fino a  $-18^\circ$ . Mousson pensa di aver raggiunto, nelle sue esperienze, una pressione di 13000 atmosfere.

Le ricerche più precise sulla curva di fusione del ghiaccio sono dovute a Tammann (1897 e 1900). Nelle sue prime esperienze (1897), ha prolungate la curva di fusione fino a  $p = 2177 \text{ kg}$ , essendo la temperatura corrispondente  $t = -40,5^\circ$ . Esperienze più recenti (1900) gli hanno mostrato che avvengono allora fenomeni assai complessi; i risultati notevoli, ai quali è giunto, saranno indicati al § 10 di questo Capitolo.

Bottomley ha immaginato una esperienza interessante, che si basa sulla fusione del ghiaccio dall'azione di una pressione. Un pezzo di ghiaccio spesso è allungato e disposto orizzontalmente in modo che appoggi le sue estremità su supporti opportuni elevati. Nel mezzo del pezzo di ghiaccio è posto un filo metallico e a questo filo, le cui estremità sono riunite, si sospende un oggetto pesante, che esercita pertanto una pressione diretta dall'alto verso il basso sul ghiaccio. Il filo

penetra poco alla volta nel ghiaccio e infine cade con il peso, quando ha tagliato completamente il pezzo di ghiaccio dall'alto in basso. Benché questo sia stato interamente attraversato, si constata alla fine dell'esperienza che è rimasto intero. La spiegazione di questo fenomeno è il seguente. Il ghiaccio fonde continuamente sotto il filo, poiché la pressione esercitata da quest'ultimo, riferita all'unità di area, è molto grande. Il filo sprofonda di conseguenza sempre di più; al di sotto del filo si trova in ogni istante del ghiaccio fondente e al di sopra dell'acqua che si forma. Ma quest'ultimo si ricongela, cedendo, attraverso il filo, il suo calore latente di solidificazione del ghiaccio, che fonde al di sotto; questo calore riempie quindi il ruolo di calore latente di fusione. Si comprende così perché il filo deve essere buon conduttore di calore, e perché l'esperienza non possa riuscire, quando il filo metallico è sostituito, ad esempio, da una cordicella. La temperatura del ghiaccio deve essere uguale a  $0^{\circ}$ ; se si cosparge il ghiaccio con sale da cucina, ciò che produce un abbassamento di temperatura, l'esperienza non avviene.

Una teoria matematica di questo fenomeno è stata proposta da Ornstein (1906); è stata sottoposta una verifica sperimentale da Meerburg (1907). L'accordo esiste dal punto di vista qualitativo, ma non da quello quantitativo; la velocità, con la quale il filo carico attraversa il ghiaccio, è più piccolo di quello dato dalla teoria.

La proprietà del ghiaccio considerate spiega la sua plasticità, che non è altro che la sua fluidità con una forte pressione. Basta premere l'uno contro l'altro due pezzi di ghiaccio con le mani, perché si saldano l'uno contro l'altro in un solo blocco; il ghiaccio fonde infatti un poco alle superfici di contatto, nella compressione, e l'acqua formata di ricongela quando la pressione cessa. Se si sottopongono frammenti ghiaccio a una forte pressione, si ottiene un blocco unico di ghiaccio trasparente, la cui forma può essere qualsiasi. Non ci soffermeremo sull'importanza, attribuita a questa proprietà del ghiaccio nel movimento dei ghiacciai, perché questa questione è ancora controversa; si troveranno dettagli nelle opere e memorie di Tyndall, Forbes, Hanon Mosley, M'Connel e Kidd, Browne, Koch e Klocke, Pfaundere, Pfaff, Hess, ecc.

Lampa (1902) ha studiato una soluzione di 3 g di NaCl in  $100\text{ cm}^3$  di acqua e una soluzione di 3,42 g di zucchero in  $100\text{ cm}^3$  di acqua; ha trovato i valori seguenti per  $\theta$ :

|                       |                            |
|-----------------------|----------------------------|
| Acqua pura            | $\theta = -0,0075^{\circ}$ |
| Soluzione di NaCl     | $\theta = -0,0090^{\circ}$ |
| Soluzione di zucchero | $\theta = -0,0089^{\circ}$ |

$\theta$  è quindi più grande per le soluzioni che per l'acqua pura.

Nella maggior parte delle sostanze, il punto di fusione, come abbiamo visto, sale quando la pressione aumenta; una sostanza già fusa si solidifica di nuovo con una pressione sufficiente. Bunsen (1857) ha evidenziato questo fenomeno, mediante lo strumento rappresentato in fig. 172. Un tubo di vetro ABCD a pareti spesse, rigonfio a metà e saldato alle due estremità, racchiude in D la sostanza da studiare; sotto questa si trova del mercurio e al di sopra di quest'ultimo, in BA, dell'aria. La parte BA è calibrata e serve da manometro per la misura della pressione all'interno dello strumento. La parte inferiore dello strumento è immersa fino al punto C nell'acqua, la cui temperatura è un poco più alta di quella di fusione della sostanza studiata, la quale fonde quindi in D. Lo strumento è poi inserito più profondamente nell'acqua, in modo che il mercurio si dilata nella parte allargata, sale nel tubo BA e comprime l'aria, la cui pressione si trasmette dal mercurio alla sostanza studiata. Quest'ultima si risolidifica, benché la temperatura sia più alta del punto normale di fusione della sostanza. Variando la pressione  $p$ , che è misurata con il manometro BA, e la temperatura dell'acqua, Bunsen ha potuto determinare la temperatura di

Figura 10.4: \*



fusione  $t$  sotto diverse pressioni  $p$ . Ha fatto esperienza con il grasso di balena e con la paraffina e ha ottenuto i valori seguenti:

| Grasso di balena |                  | Paraffina     |                  |
|------------------|------------------|---------------|------------------|
| Pressione        | Punto di fusione | Pressione     | Punto di fusione |
| 1 atmosfera      | 47,7°            | 1 atmosfera   | 46,3°            |
| 29 atmosfere     | 48,3°            | 85 atmosfere  | 48,9°            |
| 96 atmosfere     | 49,7°            | 100 atmosfere | 49,9°            |
| 141 atmosfere    | 50,5°            |               |                  |
| 156 atmosfere    | 50,9°            |               |                  |

Hopkins ha effettuato esperienze analoghe; ha trovato i seguenti punti di fusione:

| Pressione     | Grasso di balena | Cera  | Stearina | Zolfo  |
|---------------|------------------|-------|----------|--------|
| 1 atmosfera   | 51,0°            | 64,5° | 72,5°    | 107,0° |
| 519 atmosfere | 60,0°            | 73,6° | 73,6°    | 135,2° |
| 792 atmosfere | 80,2°            | 79,6° | 79,6°    | 140,5° |

Questi valori non si possono considerare del tutto esatti.

Battelli, Amagat, Damien, de Visser, Demeblac, Barus, Ferch, Mack, Lampa, Wischeslawtseff, Heydweiller e altri ancora, ma in particolare Tamman, si sono occupati della stessa questione.

Battelli ha studiato una serie di sostanze organiche e le leghe di Wood e di Lippowitz. Determinando, per queste sostanze, il calore latente di fusione  $\rho$  e la variazione  $\sigma - s$  del volume specifico al momento della fusione, ha potuto confrontare i valori di  $\theta$  che sono stati osservati con quelli della formula (21). L'accordo è molto soddisfacente, come mostra la tabella seguente, che si riferisce a osservazioni fatte con  $p = 8 \text{ atm}$ .

| Sostanza          | $\theta$ osservato | $\theta$ calcolato |
|-------------------|--------------------|--------------------|
| Paraffina         | 0,0280°            | 0,0300°            |
| Spermaceti        | 0,0205°            | 0,0185°            |
| Naftalina         | 0,0353°            | 0,0344°            |
| Nitro naftalina   | 0,0245°            | 0,0237°            |
| Paratoluidina     | 0,0127°            | 0,0121°            |
| Difenilammine     | 0,0231°            | 0,0221°            |
| Naftalamina       | 0,0163°            | 0,0143°            |
| Lega di Lippowitz | 0,0039°            | 0,0047°            |
| Lega di Wood      | 0,0026°            | 0,0029°            |

De Visser ha trovato  $\theta = 0,0244^\circ$  per l'acido acetico, mentre la teoria dà il numero  $\theta = 0,0242^\circ$ . Barus ha ottenuto, per la naftalina, i punti di fusione seguenti a diverse pressioni:

|                  |     |     |      |          |
|------------------|-----|-----|------|----------|
| $p = 1$          | 80  | 277 | 567  | 1435 atm |
| $t = 79,2^\circ$ | 83° | 90° | 100° | 130°     |

Maca (1898) ha trovato per lo stesso corpo:

|                  |        |         |         |         |          |
|------------------|--------|---------|---------|---------|----------|
| $p = 150$        | 675    | 1045    | 1500    | 1775    | 2140 atm |
| $t = 86,4^\circ$ | 103,6° | 115,25° | 130,25° | 139,45° | 150,6°   |



Damine ha effettuato esperienze molto interessanti, in parte sugli stessi corpi di Battelli, innalzando la pressione fino a  $200 \text{ atm}$ . Ha trovato che  $\theta$  varia in funzione di  $p$  secondo una formula come la seguente:

$$\theta = a(p - 1) - b(p - 1)^2 \quad (10.31)$$

I valori numerici dei coefficienti  $a$  e  $b$  sono i seguenti:

| Sostanza        | $a$      | $b$       |
|-----------------|----------|-----------|
| Paraffina       | 0,029776 | 0,0000523 |
| Cera            | 0,020523 | 0,0000130 |
| Naftalina       | 0,035840 | 0,0000155 |
| Nitro naftalina | 0,021056 | 0,0000610 |
| Paratoluidina   | 0,014225 | 0,0000430 |
| Difenilammina   | 0,024156 | 0,0000850 |
| Naftalammina    | 0,017012 | 0,0001030 |

Il secondo termine della formula (22,a) è negativo per queste sostanze: dobbiamo pertanto avere  $\theta = 0$ , per un certo valore  $p = P$ ; ma, per  $p > P$ , l'aumento della temperatura deve essere sostituito da una diminuzione, cioè che, per  $p > P$ , le sostanze precedenti acquistano le proprietà dell'acqua, esse si contraggono fondendo. Per la pressione  $p = P$ , si ha  $\sigma = s$ ; cioè, il passaggio dallo stato solido allo stato liquido invece con variazione di volume. Conoscendo  $a$  e  $b$ , è facile trovare il valore  $p = P$ , per la quale  $\theta = 0$ . Così, per mezzo dei risultati di Damien, si ottiene con la nitro naftalina  $P = 175 \text{ atm}$ , per la paratoluidina  $P = 166 \text{ atm}$ , per la naftalammina  $P = 83,5 \text{ atm}$ . Le esperienze dirette di Damien hanno confermato che il punto di fusione di quest'ultima sostanza si innalza dapprima con il crescere della pressione, ma poi si abbassa, e che, per  $p = 173 \text{ atm}$ , è anche più bassa del punto di fusione normale per  $p = 1 \text{ atm}$ .

Se la formula di Damine poteva essere considerata come esatta per alte pressioni, essa indicherebbe che la naftalammina, ad esempio, diviene liquida a  $7^\circ$ , a una pressione di  $700 \text{ atm}$ . Demerliac (1897) ha trovato, in generale, risultati analoghi a quelli di Damien; ma contesta l'abbassamento del punto di fusione a forti pressioni. La formula (21) è stata confermata dalle sue osservazioni in un dominio completo. Nel 1898, è apparso un lavoro di Heydweiller, che ha riconosciuto, contrariamente a Damien, che  $\theta$  è proporzionale a  $p$ , anche alle pressioni più elevate. Citiamo alcuni dei suoi valori numerici; nella tabella seguente, sono indicate le temperature di fusione normali ( $t_n$ ), quelle alla pressione  $p$  ( $t_p$ ) e le differenze  $\theta = t_p - t_n$ .

| Sostanza       | $t_n$        | $t_p$         | $\theta$   | $p \text{ atm}$ |
|----------------|--------------|---------------|------------|-----------------|
| Paratoluidina  | $39,9^\circ$ | $62,0^\circ$  | $22^\circ$ | 1200            |
| Mentolo        | $41,3^\circ$ | $60,0^\circ$  | $19^\circ$ | 1000            |
| Difenilammina  | $52,6^\circ$ | $122,5^\circ$ | $70^\circ$ | 3500            |
| Acido stearico | $67,8^\circ$ | $109,0^\circ$ | $41^\circ$ | 1700            |

Lussana (1902) ha trovato, per il fosforo

$$t = 44,24^\circ + 0,0308p - 0,0000007p^2$$

dove  $p$  è espressa in atmosfere.

Pouschine (1905) ha studiato il  $Cd(AzO^3)^2, 4H^2O$ ; ha ottenuto

$$t = 58,7^\circ + 0,00813p - 0,0000005p^2$$

dove  $p$  è misurato in  $\text{kg}/\text{cm}^2$ . Per  $p = 2900$ , si ha  $t = 78,1^\circ$ .

Ricorderemo ancora le esperienze di Amagat, che è riuscito con la pressione a riportare allo stato solido alla temperatura ordinaria il tetracloruro di carbonio ( $CCl^4$ ). Ha trovato i seguenti punti di fusione:

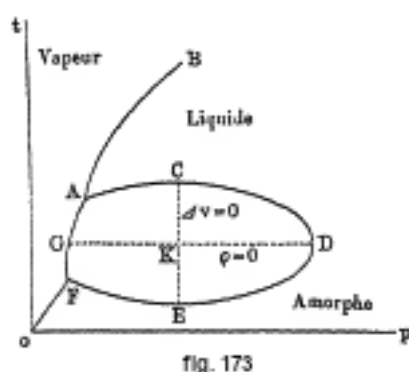
|                  |        |       |     |      |          |
|------------------|--------|-------|-----|------|----------|
| Pressione        | 1      | 213   | 620 | 900  | 1160 atm |
| Punto di fusione | -24,7° | -9,5° | 0°  | +10° | +19,5°   |

Numerosi autori si sono dati a considerazioni teoriche sulla fusione e solidificazione; citeremo soltanto qui Brillouin (1898) e Hullet (1899); quest'ultimo ha esaminato tra le altre le sostanze che Lehmann ha chiamato cristalli liquidi.

Grazie ai lavori di Tammann, pure significativi dal punto di vista sperimentale e teorico, questa questione è entrata in una fase del tutto nuovo dopo il 1897.

Diremo dapprima che Tammann ritiene inesatti, dal punto di vista quantitativo, i risultati ottenuti da Damien, benché giunga egli stesso, come vedremo tra poco, al risultato qualitativo che la temperatura di fusione  $T$  deve iniziare a decrescere per una data pressione molto elevata  $P$ ; ma le pressioni indicate da Damien sono molto troppo basse e l'errore che ha commesso sembra dovuto alla sua determinazione della pressione con l'aria compressa; quest'aria si dissolve nella sostanza studiata e il punto di fusione si trova abbassato.

Abbiamo già in più occasioni avuto l'occasione di parlare delle idee di Tammann su ciò che si deve intendere per corpo solido. Abbiamo visto che, secondo lui, solo un corpo cristallino può essere definito solido, che i corpi amorfi si devono considerare come liquidi soprafusi e che un passaggio continuo dallo stato solido, cioè cristallino, allo stato liquido o amorfo è impossibile. Tammann ha studiato teoricamente e sperimentalmente la funzione  $p = f(t)$ . Nel piano  $(p, t)$ , la relazione  $p = f(t)$  si traduce in una curva, che rappresenta tutti gli stati possibili del sistema bifase solido-liquido; Tammann afferma che questa curva deve essere chiusa.



Sia AB (fig. 173) la curva del vapore saturo; nell'equazione  $p = \varphi(t)$  di questa curva,  $p$  è la tensione del vapore saturo alla temperatura  $t$ . A sinistra di questa curva si trova il dominio del vapore puro, non saturo, a destra il dominio dello stato liquido. La curva AB termina nel punto critico B; al di sopra di questo punto, cioè per  $t$  ancora più alta, il liquido e il vapore si trasformano l'uno nell'altro in modo continuo.

AC è la curva di fusione che, come visto, dà, per la maggior parte dei corpi quando la pressione  $p$  aumenta, valori crescenti della temperatura di fusione  $t$ . Al di sopra di AC, la sostanza è liquida, al di sotto è solida, cioè cristallizza.

Tammann pensa che la curva di fusione  $p$  chiusa (ACDEFA), cioè che il dominio dello stato cristallino, che essa delimita, è chiuso da tutte le parti. Al di sopra di ACD, la sostanza è liquida; a destra di CDE, passa allo stato amorfo; al di sotto di FED, può essere vetroso; a sinistra di FA (pressione molto bassa), si ha nuovamente del vapore. Da nessuna parte, lo stato cristallino può essere ottenuto con continuità, cioè senza cambiamento di volume o senza variazione della riserva di energia. A tutti i punti dell'area ACDEFA corrisponde non solo lo stato cristallino, ma anche lo stato di liquido soprafuso.

L'equazione (16) dà

$$\frac{dt}{dp} = \frac{AT\Delta v}{\rho} \quad (10.32)$$

scrivendo  $\Delta v$  per il cambiamento di volume  $\sigma - s$  nella fusione.

La curva frontiera deve comporsi di quattro parti. In AC, si ha  $\Delta v > 0$  e  $\rho > 0$ , quindi  $dt/dp > 0$ . In C, si ottiene a  $\Delta v = 0$ , ma  $\rho > 0$ ,  $dt/dp = 0$ . Poi, la curva deve avvicinarsi all'asse delle ascisse, cioè il punto di fusione deve abbassarsi al crescere della pressione; nello stesso tempo  $\Delta v < 0$ . In D, si ha  $\rho = 0$ , ma sempre  $\Delta v < 0$  e  $dt/dp = \infty$ . In DE, si ha  $\Delta v < 0$  e  $\rho < 0$ ; in E,  $\Delta v = 0$ ,  $\rho < 0$  e  $dt/dp = 0$ ; infine in EF,  $\Delta v > 0$ ,  $\rho < 0$ . Si ha pertanto, in ACD,  $\rho > 0$ , e in DEF, al contrario,  $\rho < 0$ ; in AC e Ef,  $\Delta v > 0$  e in CDE, al contrario,  $\Delta v < 0$ .

In tutti i punti di una data curva neutra CE, si ha  $\Delta v = 0$ , cioè la cristallizzazione del liquido soprafuso avviene senza cambiamento di volume, e anche, in tutti i punti di una altra data curva DG, senza variazione di energia ( $\rho = 0$ ). Nel punto K,  $\Delta v = 0$  e  $\rho = 0$ ; pertanto ciò non ci sarà, come ha mostrato Tammann, un punto critico analogo al punto B.

Per studiare la questione sperimentalmente, Tammann ha costruito la curva di fusione per un numero molto grande di sostanze e ha trovato che  $t$  si può sempre esprimere in funzione di  $p$  con una formule del tipo

$$t = c + ap - bp^2 \quad (10.33)$$

L'ultimo termine è sempre negativo; *la curva di fusione ruota quindi sempre la sua concavità dalla parte dell'asse delle pressioni*. Mediante estrapolazione, sarebbe possibile determinare le coordinate del punto C, cioè la temperatura di fusione massima e la pressione corrispondente. Non affronteremo i numerosi dettagli interessanti di questo tipo di ricerche e ci accontenteremo di citare alcuni risultati. Tammann ha trovato, ad esempio, per il dimetiletilcarbinolo,

$$t = -10,3 + 0,01911p - 0,00000214p^2$$

dove la pressione  $p$  è espressa in  $\text{kg}/\text{cm}^2$ . Il punto C ha per coordinate  $p = 4500 \text{ kg}$  e  $t = 35^\circ$ . Per il fosforo, si ha

$$t = 43,93 + 0,0280p - 0,000001p^2$$

e le coordinate del punto C sono  $p = 144000 \text{ kg}$ ,  $t = 251^\circ$ . Per la naftalina

$$t = 79,95 + 0,0366p - 0,0000018p^2$$

e nel punto C, si ha  $p = 11500 \text{ kg}$ ,  $t = 261^\circ$ . Per il benzene

$$t = 5,3 + 0,02826p - 0,00000185p^2$$

nel punto C,  $p = 7620 \text{ kg}$  e  $t = 113^\circ$ .

Per il sale di Glauber ( $\text{Na}^2\text{SO}^4 + 10\text{H}^2\text{O}$ ), Tammann è riuscito a raggiungere il punto C e anche a superarlo; si ha

$$t = 32,6 + 0,000507p - 0,00000055p^2$$

il massimo del punto di fusione corrisponde a  $p = 400 \text{ kg}$  ed solo di  $0,1^\circ$  più alto del punto di fusione per  $p = 1 \text{ kg}$ . Esperienze dirette hanno mostrato che a  $31,5^\circ$  la pressione di fusione è compresa tra 2000 e 2800  $\text{kg}$ , probabilmente più vicina al primo limite; a  $30,0^\circ$  la pressione di fusione è inferiore a 3000  $\text{kg}$ .

Parleremo al termine di questo Capitolo di altre ricerche di Tammann sul passaggio di una sostanza dallo stato cristallino a un altro stato.

Per finire, indicheremo una formula che Negrenau (1905) ha dedotto dalle esperienze di Battelli e di Demerliac e che ha appoggiato su considerazioni termodinamiche. Siano  $T_1$  e  $T_2$  le temperature assolute di fusione di una sostanza alle pressioni  $p_1$  e  $p_2$ ,  $T'_1$  e  $T'_2$  le stesse temperature per un'altra sostanza. Si ha allora la relazione

$$T_1 : T_2 = T'_1 : T'_2 = \text{cost}$$

il rapporto di due temperature considerate è indipendente dalla natura della sostanza. Se ne deduce che

$$T_1 : T'_1 = T_2 : T'_2 = \text{cost}$$

e il nuovo rapporto che figura qui è indipendente dalla pressione.

## 8. Le capacità termiche $C$ e $c$ relative allo stato solido e allo stato liquido

Le grandezze  $C$  e  $c$ , che entrano nelle formule (14) e (815), sono rispettivamente le capacità termiche di una sostanza allo stato solido e allo stato liquido, alla pressione variabile che è determinata dall'equazione  $p = f(t)$ , cioè dalla condizione che una variazione di temperatura  $t$  sia accompagnata da una variazione di pressione tale che la nuova temperatura sia nuovamente la temperatura di fusione della sostanza. Abbiamo stabilito per  $C$  e  $c$  le formule (17,a) e (17,b), dove  $C_p$  e  $c_p$  sono rispettivamente le capacità termiche della sostanza allo stato solido e liquido a pressione costante,  $s$  e  $\sigma$  i volumi specifici. Possiamo ora calcolare  $C$  e  $c$  per differenti corpi, ad esempio per il ghiaccio e l'acqua. Abbiamo per l'acqua

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial t}\right)_p = \alpha' \sigma_0 = -0,000062 \times 0,001 = -0,000000061$$

essendo  $\alpha'$  il coefficiente di dilatazione termica dell'acqua a  $0^\circ$  e  $\sigma_0$  il volume specifico, cioè il numero di metri cubi occupati da un chilogrammo d'acqua a  $0^\circ$ . Si ha anche per il ghiaccio

$$\left(\frac{\partial s}{\partial t}\right)_p = \alpha s_0 = 0,000153 \times 0,00109 = -0,000000167$$

Inoltre, per l'acqua  $c_p = 1$ , per il ghiaccio  $C_p = 0,48$ . Infine abbiamo visto che, nella trasformazione del ghiaccio in acqua,  $\Delta t = \theta = -0,00733^\circ$ , quando  $p$  varia di una atmosfera. Se si misura  $p$  in  $\text{kg}/\text{m}^2$  di superficie, si ottiene  $\Delta t = -\frac{0,00733}{10333} \Delta p$ , o

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial t}\right)_p = \frac{10333}{0,00733}$$

Portando questi valori nella formula (25), si trova

$$H^2O \quad c = c_p - 0,055 = 0,945 \quad (10.34)$$

$$\text{ghiaccio} \quad C = C_p + 0,151 = 0,631 \quad (10.35)$$

## 9. Calore latente di fusione

Abbiamo introdotto all'inizio di questo capitolo la nozione di calore latente di fusione e questa grandezza  $\rho$  è entrata in molte delle nostre formule. Indicheremo ora i metodi impiegati per misurarla e alcuni dei risultati ottenuti.

Il calore latente di fusione si ottiene con uno qualunque dei metodi calorimetrici esposti nel capitolo sulla misura della capacità termica. Solitamente, si impiega il metodo delle mescolanze; si può tuttavia anche servirsi del calorimetro di Bunsen, del metodo del raffreddamento. L'ultimo dei metodi menzionati è stato utilizzato da Rudberg.

Si possono distinguere due casi, quando si impiega il metodo delle mescolanze.

I. Quando la temperatura di fusione  $t_0$  è più bassa della temperatura del liquido (comunemente acqua) nel calorimetro, si introduce in quest'ultimo un peso  $P$  di corpo solido alla temperatura  $t_1 < t_0$ . Siano  $c_1$  e  $c_2$  le capacità termiche della sostanza allo stato solido e allo stato liquido

a pressione costante, cioè  $C_p$  e  $c_p$  del paragrafo precedente,  $\theta_1$  la temperatura iniziale del calorimetro,  $\theta_2$  quella finale ( $\theta_2 < \theta_1$ ). Sia infine  $c$  la somma delle capacità termiche di tutti gli elementi del calorimetro, ivi compreso il liquido contenuto. Il calore latente cercato  $\rho$  si ottiene dall'uguaglianza:

$$Pc_1(t_0 - t_1) + P\rho + Pc_2(\theta_2 - t_0) = c(\theta_1 - \theta_2) = Q \quad (10.36)$$

dove  $Q$  indica in generale la quantità di calore ricevuta dal calorimetro, quando questa non è determinata con un'espressione della forma  $c(\theta_1 - \theta_2)$ , come nel caso, ad esempio, del calorimetro di Bunsen.

II. Quando la temperatura di fusione  $t_0$  è più elevata della temperatura iniziale  $\theta_1$  del calorimetro, si introduce, in quest'ultimo, la sostanza liquida alla temperatura  $t_1 > \theta_1$ ; questa sostanza solidifica nel calorimetro e si raffredda fino alla temperatura finale  $\theta_2$ . La grandezza cercata  $\rho$  è data dall'uguaglianza

$$Pc_2(t_1 - t_0) + P\rho + Pc_1(t_0 - \theta_2) = c(\theta_2 - \theta_1) = Q \quad (10.37)$$

Bisogna però introdurre tutte le correzioni necessarie, e impiegare i metodi calorimetrici esatti, indicati nel capitolo sulla capacità termica dei corpi. Quando il calorimetro contiene acqua e vi si immerge del ghiaccio a  $0^\circ$  per determinare il calore latente di fusione di quest'ultimo, si ha  $t_1 = t_0 = 0^\circ$ ; quando non è indispensabile una grande precisione, si può porre  $c_2 = 1$ , di modo che l'uguaglianza (26) assume la forma più semplice

$$\rho + P\theta_2 = c(\theta_1 - \theta_2) \quad (10.38)$$

Nelle misure esatte, bisogna prendere per  $c, c_1, c_2$  le capacità termiche medie delle sostanze, all'interno degli intervalli in cui variano le temperature.

Il calore latente di fusione  $\rho$  è espresso in calorie; pertanto, per quanto già detto l'insufficienza della definizione della caloria, ha qui un peso significativo. Secondo la caloria che si assume come unità di quantità di calore, si ottengono per  $\rho$  valori numerici differenti.

Il calore latente di fusione o solidificazione deve dipendere dalla temperatura  $t_0$  alla quale il passaggio della sostanza da uno stato a un altro avviene, essendo la pressione esterna  $p$  sempre costante. Ricorderemo che il fenomeno della sopraffusione indica una variazione possibile della temperatura di solidificazione  $t_0$ .

È facile trovare come la grandezza  $p$  dipenda da  $t_0$ . Supponiamo che l'unità di peso di un liquido, la cui capacità termica è  $c_2$ , sia alla temperatura  $t_2$  e che passando allo stato solido, la temperatura divenga  $t_1$  e la capacità termica  $c_1$ . Supponiamo inoltre che avvenga la solidificazione sia alla temperatura  $t_0$  sia alla temperatura  $t'_0$ , e che il calore latente di solidificazione sia  $\rho$  nel primo caso,  $\rho'$  nel secondo. In In entrambi i casi, le quantità di calore cedute dalla sostanza devono essere le stesse; si ha quindi

$$c_2(t_2 - t_0) + \rho + c_1(t_0 - t_1) = c_2(t_2 - t'_0) + \rho' + c_1(t'_0 - t_1)$$

o

$$\rho - \rho' = (c_2 - c_1)(t_0 - t'_0) \quad (10.39)$$

Questa formula mostra che quando la temperatura di fusione si abbassa di  $1^\circ$ , il calore latente di fusione  $\rho$  diminuisce di  $c_2 - c_1$  calorie, essendo  $c_2$  inferiore a  $c_1$  per tutte le sostanze studiate, di modo che  $\rho$  diminuisce sempre con la temperatura di fusione.

Si può ancora scrivere la (27) nella forma

$$\left(\frac{\partial \rho}{\partial t}\right)_p = c_2 - c_1 \quad (10.40)$$

L'indice  $p$  mostra che si tratta di una variazione di  $\rho$  in funzione di  $t$  a pressione costante, mentre nella (15),  $\frac{\partial \rho}{\partial t}$  si riferisce al caso di una pressione variabile, per la quale il sistema rimane bifase e in equilibrio stabile.

Petterson ha confermato l'esattezza della (27) per l'acqua e per il fosforo, che introduceva sopraffuso nel calorimetro e faceva solidificare aggiungendo un piccolo frammento di ghiaccio o di fosforo. Si ha  $t_0 = 0$ ,  $c_2 = 1$ ,  $c_1 = 0,5$  per l'acqua, di modo che la formula (27) dà

$$\rho' = \rho - 0,5t_0'$$

Le osservazioni sono in perfetto accordo con questa formula e così è delle esperienze di Petterson sul fosforo, per il quale  $\rho$  diminuisce da 4,97 a 40,05° fino a 4,74 a 27,08°. Si può pure calcolare  $\rho$  con i dati di Tammann relativi alla curva di fusione del fosforo e alla variazione di volume su questa curva; si ottengono valori analoghi a quelli trovati da Petterson.

La formula (27) mostra che  $\rho' = 0$  a una data temperatura  $\tau$  determinata dall'uguaglianza

$$\rho = (c_2 - c_1)(t_0 - \tau) \quad (10.41)$$

da cui

$$\tau = t_0 - \frac{\rho}{c_2 - c_1} \quad (10.42)$$

Portando la (28) nella (27), si ha

$$\rho' = (c_2 - c_1)(t_0' - \tau) \quad (10.43)$$

essendo  $\rho'$  il calore latente nel punto di solidificazione  $t_0'$ . Per l'acqua e il ghiaccio,  $t_0 = 0$ ,  $\rho = 80$ ,  $c_2 = 1$ ,  $c_1 = 0,5$ , di modo che la (28,a) dà  $\tau = -160$ ; la formula (29) dà inoltre per il calore latente di solidificazione dell'acqua, sopprimendo l'accento di  $\rho'$  e l'accento e l'indice di  $t_0'$

$$\rho = (c_2 - c_1)(t + 160) \quad (10.44)$$

Il calore latente  $\rho$  si esprime per una sostanza qualunque con una formula analoga

$$\rho = (c_2 - c_1)(t + n)$$

dove  $-n = \tau$  è la temperatura quando  $\rho = 0$ ; per l'acqua abbiamo trovato  $n = 160$ . Person ha dedotto dalle sue osservazioni che si ha  $n = 160$  per tutti i corpi, cioè che  $\rho = 0$  alla temperatura  $\tau = -160^\circ$  per ogni sostanza e che quindi la formula (29,a), nota con il nome di formula di Person, dà  $\rho$  per tutti i corpi tranne talvolta dei metalli, per i quali lo stesso Person ha sottolineato che non era applicabile. L'esattezza della formula di Person è stata confermata per  $H^2O$ ,  $P$ ,  $KAzO^3$ ,  $NaAzO^3$ ,  $CaCl^2$ , ma non per la cera e i grassi ai quali non si adatta completamente. Le esperienze di Fischer sulla benzene, di Battelli sulle sostanze ricordate in precedenza, di Trentinaglia sull'iposolfito di soda, di Pickering su  $H^2SO^4$ ,  $H^2SO^4 + H^2O$ ,  $Ca(Az^3)^2$  e sulla naftalina hanno stabilito definitivamente che la formula di Person non può essere considerata come esatta. Le esperienze di Tammann sul punto di fusione del ghiaccio non concordano molto con questa formula.

Per i metalli, Person ha proposto la formula

$$\rho = Aq \left( 1 + \frac{2}{\sqrt{s}} \right) \quad (10.45)$$

indicando con  $A$  una costante,  $q$  il coefficiente di elasticità,  $s$  la densità del metallo.

Forcrand ha stabilito, in una serie di memorie, la formula

$$\frac{\rho + \rho_1}{T} = 30 \quad (10.46)$$

dove  $\rho$  indica il calore di fusione,  $\rho_1$  il calore di vaporizzazione e  $T$  la temperatura di ebollizione alla pressione atmosferica. Per 14 sostanze studiate, il valore del rapporto  $(\rho + \rho_1) : T$  è variato solo tra 28 e 32.

Si devono anche a Robertson (1902) considerazioni teoriche sul processo di fusione.

Il calore latente di fusione del ghiaccio presenta un interesse particolare. Indicheremo dapprima i risultati di alcune vecchie misure:

|                            | $\rho$ |        | $\rho$ |
|----------------------------|--------|--------|--------|
| Wilke                      | 72,00  | Person | 79,20  |
| Lavoisier e Laplaceo       | 75,00  | Hess   | 80,34  |
| De la Provostaye e Desains | 79,25  | Bunsen | 80,025 |
| Regnault                   | 79,23  |        |        |

Nuove misure sono state eseguite da Arthur W. Smith (1903) e Bogoiawlenski (1904).

Arthur W. Smith ha trovato per il ghiaccio, con ricerche accurate,

$$\rho = 334,21 \text{ joule} = 79,896 \text{ gr.cal} = 80 \text{ pic.cal}$$

La caloria media corrisponde al valore medio tra  $0^\circ$  e  $100^\circ$ , mentre la caloria minima si riferisce a  $37^\circ$ .

Bogoiawlenski ha trovato  $\rho = 79,61$  (cal. a  $15^\circ$ ) con un errore medio di  $0,06 \text{ cal}$ .

Leduc (1906) ha dedotto da una critica dei lavori di diversi autori il valore  $\rho = 79,2$  (cal. a  $15^\circ$ ). Guttman (1907) ha introdotto nel lavoro di A. W. Smith certe correzioni e ha trovato il valore più probabile di  $\rho$  per mezzo delle migliori misure e ha trovato esattamente lo stesso numero  $\rho = 79,67$  (cal. a  $15^\circ$ ).

Bernini (1905), con misure molto accurate, ha trovato  $\rho = 13,61$  per K e  $\rho = 17,75$  per Na.

Il calore latente di fusione dei sali è stato dapprima misurato da Person (1846), per  $KAzO^3$  ( $\rho = 47,37$ ),  $NaAzO^3$  ( $\rho = 62,97$ ) e poi da Ehrhardt (1885), per  $PbBr^2$  ( $\rho = 12,43$ ),  $PbCl^2$  ( $\rho = 20,90$ ) e  $PbI^2$  ( $\rho = 11,50$ ). Goodwin e Kalmus (1909) hanno recentemente misurato il calore di fusione  $\rho$  per una serie di sali e hanno ottenuto i seguenti valori:

|           | $\rho$ |              | $\rho$ |
|-----------|--------|--------------|--------|
| $KAzO^3$  | 25,5   | $PbCl^2$     | 18,5   |
| $NaAzO^3$ | 45,3   | $AgBr$       | 12,6   |
| $LiAzO^3$ | 88,5   | $TlBr$       | 12,7   |
| $AgAzO^3$ | 15,2   | $PbBr^2$     | 9,9    |
| $AgCl$    | 21,3   | $NaClO^3$    | 49,6   |
| $TlCl$    | 16,6   | $K^2Cr^2O^7$ | 29,8   |

Essi non hanno trovato alcuna dipendenza tra  $\rho$  e il peso molecolare o la forma cristallina.

Behn (1900) ha misurato il calore di sublimazione (calore di fusione + calore di vaporizzazione) dell'acido carbonico solido e l'ha trovato uguale a 142,4.

Per certe sostanze amorfe, che si rammolliscono progressivamente prima di raggiungere lo stato liquido, la cui capacità termica cresce rapidamente con la temperatura, la nozione di calore latente di fusione si presenta, in generale, come indeterminata.

Ci si può porre infine l'interessante questione dell'influenza della pressione  $p$  sul calore latente di fusione  $\rho$ . La formula (15) dà

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = c - C + \frac{\rho}{T} \quad (10.47)$$

essa mostra che il calore latente di fusione o di solidificazione  $\rho$  dipende dalla temperatura  $t$  alla quale avviene il passaggio della sostanza da uno stato all'altro. Si suppone qui che la fusione e

la solidificazione si effettuano alla stessa temperatura  $t$  corrispondente alla pressione esterna  $p$ . Calcoliamo  $\frac{\partial \rho}{\partial t}$  per l'acqua e il ghiaccio con la formula (33); abbiamo trovato  $c = 0,945$  per l'acqua,  $C = 0,631$  per il ghiaccio, e, ponendo inoltre  $\rho = 80$ ,  $T = 273$ , otteniamo

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = 0,945 - 0,631 + \frac{80}{273} = 0,607 \quad (10.48)$$

Se quindi la temperatura di fusione del ghiaccio si abbassa di  $1^\circ$  a causa di un aumento della pressione esterna, il calore latente di fusione diminuisce di  $0,607 \text{ cal}$ .

Abbiamo già visto che, dalla teoria di Tammann,  $\rho$  varia inoltre sulla curva di fusione. Considereremo più in dettaglio questa questione nel paragrafo seguente.

## 10. Calore latente di trasformazione allotropica o polimorfica. Influenza della pressione sulla temperatura di trasformazione

Alcune sostanze subiscono ad una temperatura determinata una trasformazione, che modifica le loro proprietà fisiche e la loro forma cristallina senza cambiare la loro composizione chimica. Per i corpi semplici, una tale trasformazione è detta una trasformazione *allotropica* e, nel caso generale, una trasformazione *polimorfica*.

Alla temperatura di trasformazione, le due modificazioni coesistono; al di sotto di questa temperatura, si ha una delle due trasformazioni, al di sopra, l'altra. La trasformazione avviene con assorbimento o cessione di una quantità di calore determinata  $\rho$ , detta *calore latente di trasformazione*. L'intero ragionamento che ci ha portato alle formule (14), (15) e (16), sussiste e si deve quindi anche applicare qui la formula

$$dt = \frac{AT}{\rho} (\sigma - s) dp \quad (10.49)$$

che è identica alla (16);  $\sigma$  e  $s$  indicano i volumi specifici delle due trasformazioni,  $\sigma$  riferendosi alla sostanza che si forma nell'innalzamento di temperatura e con assorbimento della quantità di calore  $\rho$ . La (35) determina la variazione della temperatura di trasformazione  $t$  in funzione della variazione di pressione  $p$ . Prendendo  $dp$  uguale a una atmosfera, si ottiene, si veda la (21), la variazione corrispondente  $\theta$  della temperatura di trasformazione:

$$\theta = 10333 \frac{AT}{\rho} (\sigma - s)$$

Si è stabilito dalle ricerche di Tammann, che il polimorfismo è un fenomeno molto più frequente di quanto si pensava prima. Su 14 sostanze studiate, Tammann ha trovato in 9 il polimorfismo, effettuandosi le trasformazioni in parte principalmente a pressioni molto alte o a temperature molto basse. La scoperta più significativa di Tammann è stata l'esistenza di tre specie polimorfiche di ghiaccio.

La formula (36) è stata verificata per diverse sostanze.

A  $95,6$  e alla pressione di un'atmosfera, lo zolfo passa dalla forma ortorombica alla forma clinorombica, assorbendo  $\rho = 2,52$  grandi calorie; inoltre, la variazione di volume di un chilogrammo della sostanza è uguale a  $\sigma - s = 0,0000126 \text{ cm}^3$  per  $T = 273 + 95,6 = 368,6$ , ciò che dà

$$\theta = 0,045^\circ$$

Reicher ha trovato, sperimentalmente, un cambiamento della temperatura di trasformazione uguale a  $\theta = 0,05^\circ$ , per un aumento della pressione esterna di una atmosfera. Secondo Tammann, la temperatura di trasformazione alla pressione di una atmosfera è di  $94,6^\circ$ . Lo zolfo liquido esiste sotto due modificazioni, l'una solubile, l'altra insolubile in  $CS^2$  (entrambe comportano una



soprafusione necessaria per lo scioglimento). Wigand (1908) ha studiato queste modificazioni e ha riconosciuto che esse corrispondono l'una all'altra alla formula molecolare  $S^8$  e che, di conseguenza, esso si distinguono solo per un cambiamento di posizione degli atomi. Ha trovato  $\rho = 21,1 \text{ cal}$ , per il calore di trasformazione (a  $131^\circ$ ) della modificazione insolubile in quella solubile.

L'azotato d'ammonio, che è conosciuto sotto quattro forme cristalline, offre un altro esempio di trasformazione polimorfica; si presenta in cristalli dei sistemi ortorombici, monoclinici, tetragonali e regolari, che corrispondono, in questo ordine, a temperature crescenti. Bellati e Romanesi hanno determinato  $t$  e  $\rho$  per queste quattro forme e  $\sigma - s$  per due modificazioni; hanno ottenuto i valori seguenti:

| Trasformazione         | $t$           | $\rho$ | $\sigma - s$ |
|------------------------|---------------|--------|--------------|
| Prima trasformazione   | $31,0^\circ$  | 5,02   | +0,00001964  |
| Seconda trasformazione | $82,5^\circ$  | 5,33   | -0,00000854  |
| Terza trasformazione   | $124,0^\circ$ | 11,86  | —            |

Dalle ricerche più recenti, le tre temperature sono:

| Trasformazione      | $t$                    |
|---------------------|------------------------|
| Sistema ortorombico | $32,4^\circ$           |
| monoclinico         | $82,8^\circ$           |
| Tetragonale         | $126,6^\circ$ regolare |

Lussana ha studiato l'influenza della pressione sulla temperatura di trasformazione  $t$  e ha ottenuto i risultati seguenti, che concordano molto bene con quelli dedotti dal calcolo per le prime due trasformazioni:

| Pressione     | 1 <sup>a</sup> trasformazione $\Delta t$ |           | 2 <sup>a</sup> trasformazione $\Delta t$ |           | 3 <sup>a</sup> trasformazione $\Delta t$<br>osservata |
|---------------|--|-----------|--|-----------|---|
|               | osservata                                | calcolata | osservata                                | calcolata |   |
| 100 atmosfere | +2,98°                                   | +2,94°    | -1,47°                                   | -1,40°    | +1,18°  |
| 200 atmosfere | +5,95°                                   | +5,88°    | -2,82°                                   | -2,80°    | +2,33°  |
| 250 atmosfere | +7,35°                                   | +7,35°    | -3,56°                                   | -3,55°    | 3,07°   |

L'accordo è notevole. Tammann ha prolungato le curve di trasformazione e ha mostrato che le prime due si intersecano per  $p = 930 \text{ kg/cm}^2$  e per la temperatura di  $64,16^\circ$ . *A questa pressione e temperatura, le tre trasformazioni dell'azotato di ammonio possono pertanto coesistere l'una vicino all'altra.* Lehmann e Wallerant (1906) hanno fatto l'importante scoperta che la forma ortorombica si trasforma a  $-16^\circ$  di nuovo nella forma tetragonale e che si ha  $\sigma - s < 0$  per questa trasformazione, essendo  $\sigma$  relativo alla forma ortorombica e  $s$  alla nuova forma tetragonale. Behn (1908) ha studiato le due trasformazioni tetragonali e, come Wallerant, non ha trovato tra esse alcuna differenza certa dal punto di vista cristallografico.

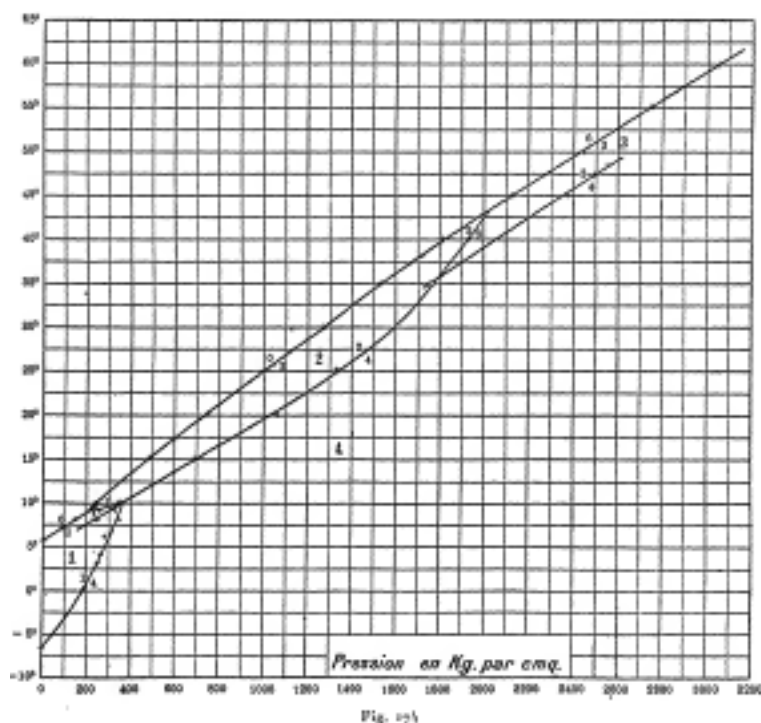
Un altro esempio è fornito dallo ioduro di mercurio, per il quale  $t = 127^\circ$ ,  $\rho = 1,15$  (secondo Schwartz) e  $\sigma - s = 0,0000013$  (secondo Rodwell). Le esperienze di Lussana su questa sostanza hanno fornito risultati poco concordanti con la formula (35).

Lo ioduro d'argento passa a  $145^\circ$  da una modifica esagonale giallo chiaro a un'altra giallo rossastra del sistema regolare. Questa trasformazione è accompagnata da una diminuzione di volume; il calore latente di trasformazione è, secondo Mallard e Le Chatelier, uguale a 6,8, secondo Bellati e Romanesi a 6,25. Quando la precisione aumenta, la temperatura di trasformazione

deve calare. Tammann l'ha seguita fino a  $110,31^\circ$ , per una pressione  $p = 2237 \text{ kg/cm}^2$ . Al di sotto di  $100^\circ$ , Tammann ha scoperto ancora una terza trasformazione a una pressione molto elevata.

Tammann ha studiato il fenolo. Fonde a circa  $40,5^\circ$ ; alla pressione  $p = 1750 \text{ kg}$  e a  $30^\circ$ , il fenolo I cambia la propria forma cristallina in fenolo II. Con la pressione crescente, la temperatura di fusione sale così come la temperatura di trasformazione e, per la pressione  $p = 2024 \text{ kg}$  e la temperatura  $t = 62,4^\circ$ , la curva di fusione e la curva di trasformazione si intersecano; per questi valori di  $p$  e di  $t$ , vi è equilibrio riguardo alla fusione tra le due forme cristalline. A una pressione ancora più elevata, ad esempio per  $p = 2500 \text{ kg}$  e  $t = 70^\circ$ , il fenolo III fonde. Recentemente (1909), Tammann ha mostrato che si può ottenere il fenolo II a una temperatura più bassa contemporaneamente a una pressione meno elevata ( $400 \text{ kg}$ ), per raffreddamento sotto forte pressione e poi diminuzione lenta di questa pressione; spera che di potrà così ottenere il fenolo II alla pressione atmosferica, cioè con contenitore aperto.

Lo ioduro di metilene si può presentare sotto quattro forme cristalline diverse. La figura 174 rappresenta il diagramma dato da Tammann. A sinistra di  $o - o - o$ , si trova la sostanza allo stato liquido;  $o - o - o$  è la curva di fusione delle forme cristalline 1, 2, 3.



Si vede con un semplice colpo d'occhio l'andamento delle curve di trasformazione 1 - 2, 1 - 4, 2 - 4, 2 - 3 e 3 - 4. La forma cristallina 2 possiede un dominio chiuso da tutti i lati. Per  $p = 210 \text{ kg}$  e  $t = 9,1^\circ$ , il liquido e le forme cristalline 1 e 2 sono in equilibrio. Per  $p = 360 \text{ kg}$  e  $t = 10,0^\circ$ , le forme 1, 2, 4 esistono simultaneamente; per  $p = 2020 \text{ kg}$  e  $t = 43,1^\circ$ , si ha il liquido e le forme 2, 3; per  $p = 1790 \text{ kg}$  e  $t = 35,5^\circ$ , le forme 2, 3, 4 esistono simultaneamente.

Tammann ha pure trovato due trasformazioni per l'acido carbonico solido, al di sopra di  $p = 2800 \text{ kg}$  e a  $t = -7,5^\circ$ . Alla pressione  $p = 5 \text{ kg}$ , l'acido carbonico solido fonde a  $-56,7^\circ$ .

Ma questi sono i risultati che Tammann ha ottenuto, rispetto al modo in cui si comportano l'acqua e il ghiaccio a basse temperature e a una pressione elevata, che presentano maggiore interesse. Tammann ha scoperto che oltre al ghiaccio comune, detto ghiaccio I, esistono ancora due trasformazioni, che ha chiamato ghiaccio II e III. Tammann ha studiato la sostanza  $H^2O$  nei tre domini di stato: da  $0^\circ$  a  $-80^\circ$  da 1 a  $3200 \text{ kg/cm}^2$ , da  $-22^\circ$  a  $-15^\circ$  da 3200 a  $4000 \text{ kg}$  (curva di fusione del ghiaccio II) e infine da  $-80$  a  $-180^\circ$  a  $1 \text{ kg}$ . I risultati sono rappresentati nelle figure 175 e 176.

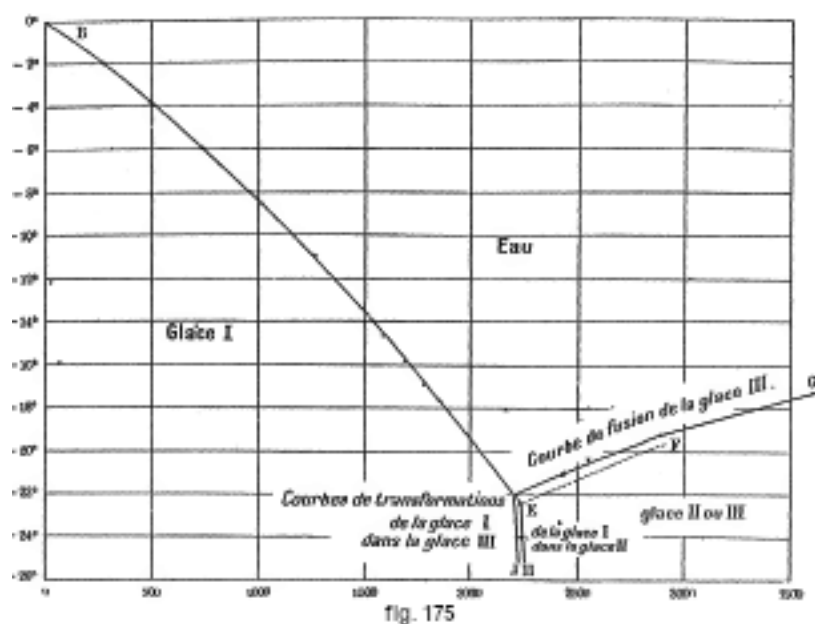


fig. 175

Si vede dapprima la curva di fusione nota del ghiaccio comune I, che è più leggero dell'acqua. Nella fusione, la variazione di volume  $\Delta v < 0$  e la curva si abbassa regolarmente fino al punto D, le cui coordinate sono  $t = -22^\circ$  e  $p = 2200 \text{ kg}$ . Allora di forma, quando la pressione aumenta, il ghiaccio III, che è più pesante dell'acqua, di modo che  $\Delta v > 0$ ; pertanto, quando la pressione cresce, la curva di fusione DG del ghiaccio III si innalza e questa curva può essere prolungata fino al punto G, corrispondente a  $p = 3605 \text{ kg}$  e a  $t = -17,3^\circ$ . Tammann ha trovato, per estrapolazione, che la curva di fusione del ghiaccio III raggiunge il suo massimo per  $p = 5040 \text{ kg}$  e  $t = -15,8^\circ$ , dove si deve avere, di conseguenza,  $\Delta v = 0$ . Nella figura 176, la curva di fusione del ghiaccio III è soltanto rappresentata in forma rettilinea e va da D verso destra. Nel punto D, inizia pure la curva di trasformazione DJ (fig. 176) del ghiaccio I nel ghiaccio III. Questa curva si estende da  $-22^\circ$  a  $-80^\circ$  e si trova, in tutta la sua lunghezza, compresa tra i limiti di pressione molto stretti da  $2200 \text{ kg}$  e  $2250 \text{ kg}$ ; essa ritorna indietro a  $-46^\circ$ , dove la pressione più elevata di  $2250 \text{ kg}$  è raggiunta, poi la pressione cade a  $2210 \text{ kg}$  a  $-80^\circ$ , quando si prosegue il raffreddamento. A una stessa pressione, corrispondono quindi due temperature di trasformazione del ghiaccio I nel ghiaccio III.

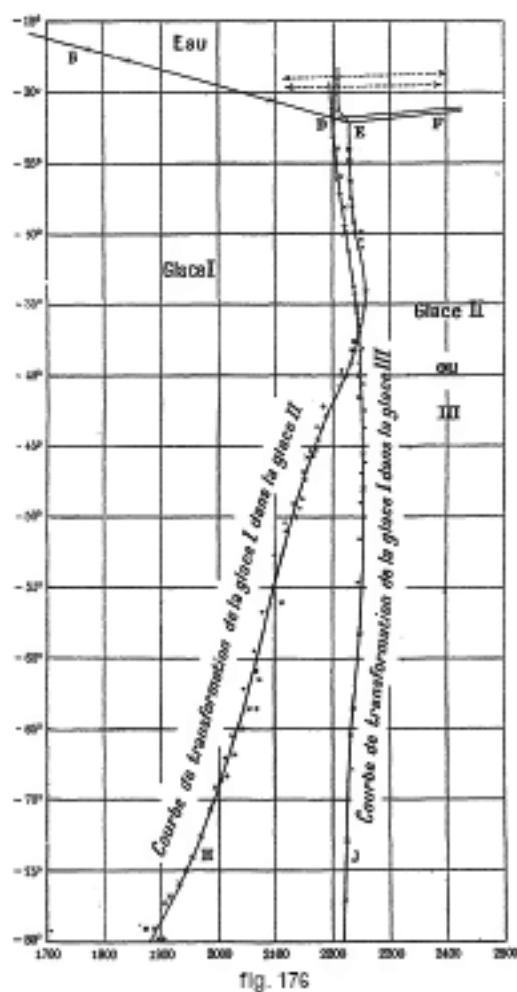


fig. 176

Se a  $-80^\circ$  la pressione è portata tra 2600 e 2900  $kg$ , si produce una nuova trasformazione, il ghiaccio II, che differisce poco dal suo volume del ghiaccio III; la curva di fusione EF del ghiaccio II (fig. 175 e 176) non è stata studiata; essa ha probabilmente un andamento analogo a quello della curva DG (fig. 175). La curva di trasformazione EH del ghiaccio I in ghiaccio II è rappresentata nella fig. 176. Essa inizia nel punto E dove  $p = 2230 \text{ kg}$  e  $t = -22,4^\circ$  e a  $-34^\circ$  è raggiunta la più grande pressione di 2252  $kg$ ; poi la pressione si abbassa fino a 1885  $kg$  a  $-80^\circ$ . A tutte le pressioni comprese tra 2230  $kg$  e 2252  $kg$  corrispondono due temperature di trasformazione che si trovano tutte poste tra  $-22^\circ$  e  $-37^\circ$ .

Le due curva di trasformazione - ghiaccio I e ghiaccio II - ghiaccio III si intersecano (a circa  $-37^\circ$ ), ma il punto di intersezione non può essere tuttavia per nulla considerato, così come mostrato da Tammann, come un punto della curva di trasformazione ghiaccio II - ghiaccio III. Il ghiaccio II e il ghiaccio III non sono stati osservati simultaneamente e la curva di trasformazione corrispondente non è nota.

Nei punti delle curva di trasformazione DJ e EH, che corrispondono ai valori massimi della pressione, si ha  $dt : dp = \infty$ ,  $\rho = 0$ , mentre la variazione di volume  $\Delta v$  è molto importante, di circa  $-0,19 \text{ cm}^3$  per un grammo di ghiaccio, cioè così grande che la contrazione nella formazione del ghiaccio II o del ghiaccio III a partire dal ghiaccio I. Nella fusione del ghiaccio II, si ha  $\Delta v = 0,14 \text{ cm}^3$ ; nella fusione del ghiaccio III,  $\Delta v = 0,05 \text{ cm}^3$ . Nel punto E, il calore di trasformazione è  $\rho_{1,3} = 3$ , il calore di fusione  $\rho_{2,0} = 70$ , dove l'indice 0 si riferisce all'acqua.

Tammann ha pure calcolato i valori seguenti dei calori latenti di trasformazione  $\rho$ , per diverse misure di  $p$  e di  $t$ .

| Trasformazione di ghiaccio I in II |               |           | Trasformazione di ghiaccio I in III |               |           |
|------------------------------------|---------------|-----------|-------------------------------------|---------------|-----------|
| $t^{\circ}$                        | $p\text{ kg}$ | $p_{1,2}$ | $t^{\circ}$                         | $p\text{ kg}$ | $p_{1,3}$ |
| $-24^{\circ}$                      | 2230          | +3        | $-23^{\circ}$                       | 2200          | +4        |
| $-32^{\circ}$                      | 2252          | 0         | $-30^{\circ}$                       | 2225          | +2        |
| $-36^{\circ}$                      | 2252          | -8        | $-40^{\circ}$                       | 2255          | 0         |
| $-40^{\circ}$                      | 2223          | -10       | $-46^{\circ}$                       | 2255          | -1        |
| $-50^{\circ}$                      | 2125          | -7        | $-50^{\circ}$                       | 2250          | -1, 4     |
| $-60^{\circ}$                      | 2055          | -5        | $-60^{\circ}$                       | 2036          | -1, 6     |
| $-70^{\circ}$                      | 2000          | -11 - 17  | $-70^{\circ}$                       | 2220          |           |
| $-80^{\circ}$                      | 1880          |           |                                     |               |           |

Weinstein (*Thermodynamik* II, p. 247, Braunschweig, 1903) ha segnalato errori di stampa nel lavoro di Tammann e ha introdotto le correzioni seguenti: nella prima tabella, 1800 invece di 1880 e  $-17$  invece di  $-11$ ; nella seconda tabella, 2245, 2245, 2240 invece di 2255, 2255, 2250.

Il ghiaccio III, stabile solo per grandi pressioni a temperature che non sono molto basse, ha potuto essere ottenuto da Tammann nel 1909 alla normale pressioni atmosferica, per via sperimentale in precedenza ricordata, quando abbiamo parlato del recente lavoro di Tammann sul fenolo II. Tammann ha compresso  $5,5\text{ cm}^3$  di acqua a  $3060\text{ kg}$  e l'ha raffreddata con neve di acido carbonico. A  $-26^{\circ}$  si è creato il ghiaccio III, che è stato raffreddato in aria fino a  $-180^{\circ}$ , temperatura con pressione caduta fino a  $2780\text{ kg}$ . Poi la pressione è stato diminuita fino a  $130\text{ kg}$ , senza che il ghiaccio III si sia trasformato in ghiaccio comune I. Ciò è avvenuto solo a una temperatura compresa tra  $-60^{\circ}$  e  $-40^{\circ}$ , dove la pressione si è innalzato a  $410\text{ kg}$ . Nuove esperienze hanno mostrato che alle temperature inferiori a  $-120^{\circ}$ , il ghiaccio III si manteneva a lungo alla pressione di  $100\text{ kg}$ , e infine Tammann è riuscito ad ottenere il ghiaccio III alla comune pressione atmosferica. Per questo, il recipiente, nel quale si trovava il ghiaccio III alla temperatura dell'aria liquida e con pressione elevata, è stato molto rapidamente aperto (in  $80\text{ sec}$ ), e il ghiaccio III messo nell'aria liquida, dove si è immediatamente sprofondato, mentre il ghiaccio I galleggiava. Un pezzo del ghiaccio III è stato tolto dall'aria liquida e posto su un tavolo; immediatamente, si è gonfiato e decomposto in polvere bianca, il cui volume era da 4 a 8 volte maggiore del volume del ghiaccio III solido.

Nel 1903, Tammann e Sahmen hanno pubblicato la descrizione di un dilatografo autoregistrante, che può servire a trovare i punti di trasformazione di una sostanza. Lo strumento traccia la curva dei volumi (curva isobara) della sostanza, durante la variazione della sua temperatura. Una variazione brusca del volume denota l'esistenza di una trasformazione polimorfica. Di tali trasformazioni sono stato riconosciute con questo strumento nel caso del  $\text{Na}^4\text{P}^2\text{O}^7$  ( $390^{\circ}$  e  $520^{\circ}$ ), il quarzo ( $570^{\circ}$ ),  $\text{K}^2\text{CO}^3$  ( $400^{\circ}$ ),  $\text{Na}^2\text{SO}^4$  ( $200^{\circ}$ ), della fluorite ( $300^{\circ}$ ), ecc. Ma possono pure esistere trasformazioni dove il volume rimane invariato, mentre altre grandezze, ad esempio l'energia, variano a salti. Trasformazioni di questo tipo passano inosservate con questo metodo.

I calori di trasformazione di molte delle sostanze sono state ancora misurate. Ci limiteremo a indicare i lavori di Berthelot (S, Fe, As, C, Si, AgBr,  $\text{As}^2\text{O}^2$ , Aragonite, Glucosio), Giran (P), Troost e Hautefeuille ( $\text{As}^2\text{O}^2$ , Si), Mallard e Le Chatelier (AgI), Varet (HgI, HgS), Recoura ( $\text{CrBr}^3, 6\text{H}^2\text{O}$ ), Bellati e Romanesi ( $\text{Ag}^2\text{Se}, \text{Cn}^2\text{Se}$ ), Guntz ( $\text{Sb}^2\text{O}^3$ ), Joannis (CuO), ecc.

In diverse occasioni abbiamo parlato dei cristalli liquidi scoperti da Lehmann. A questa scoperta si collega una ricca bibliografia, in parte di carattere polemico, ritenendo molti scienziati impossibile l'esistenza di cristalli liquidi. Chiaramente, le idee esposte di Tammann difficilmente si conciliano con l'esistenza dei cristalli liquidi.

Se i cristalli liquidi costituiscono una forma particolare di esistenza della materia, due trasformazioni di questi cristalli devono essere possibili, in primo luogo una modificazione cristallina solida e in secondo luogo una modificazione liquida isotropa, non birifrangente. A ognuna di queste trasformazioni, la nostra teoria deve essere applicabile e le grandezze

$\rho$ ,  $\sigma - s = \Delta v$ ,  $\frac{dp}{dt}$  devono possedere alcuni valori legati tra loro dalle equazioni (35). Hulett, Schenk, Schena e Schneider hanno infatti determinato alcune di queste grandezze per il passaggio dallo stato cristallino solido e per il punto di fusione dei cristalli liquidi. Le tre sostanze azonianisole, azoxifenetolo, benzoato di colesterina sono state studiate e Hulett (1899) ha trovato (1899) per queste, nella trasformazione alla temperatura più bassa,  $\frac{dp}{dt} = 0,032, 0,037, 0,047$  ( $p$  in atmosfere); la temperatura della trasformazione si innalza quindi con la pressione. Schenk e Schneider hanno ottenuto inoltre, per la prima sostanza,  $\rho = 30$ , e Hulett, per la seconda,  $\rho = 14,7$ . Schenk ha trovato nel punto di fusione valori molto piccolo per  $\rho$  e per la variazione di densità. In ogni caso, il punto di fusione è molto difficile da osservare.

# 11 Passaggio dallo stato liquido o solido allo stato gassoso e viceversa

## Vaporizzazione e liquefazione

Qualsiasi liquido che abbia una superficie libera, cioè una superficie secondo la quale non è a contatto con un corpo solido o un altro liquido, vaporizza senza sosta da questa superficie. Abbiamo già spiegato, nel Volume I, come ci si possa rappresentare il meccanismo di vaporizzazione, partendo dalla teoria cinetica della struttura della sostanza. Le molecole del liquido appartenente allo strato superficiale e dotato in un dato momento di una grande velocità, in una direzione formante un angolo sufficientemente grande con la superficie, sfuggono dalla sfera di azione delle molecole vicine, e quindi anche del liquido stesso. L'insieme delle molecole, che hanno lasciato il liquido, forma un corpo allo stato gassoso, che si chiama il vapore di questo liquido. Abbiamo anche indicato, nel volume I, che la vaporizzazione dovrebbe essere accompagnata da un abbassamento della temperatura del liquido, poiché le molecole che sfuggono da quest'ultimo sono quelle che possiedono la massima velocità; ma questa velocità è diminuita per effetto delle forze di coesione e quindi la temperatura del vapore è sempre uguale a quella del liquido stesso.

Quando il vuoto esiste al di sotto del liquido, avviene la vaporizzazione, almeno al primo momento, con una velocità molto alta. Se, al contrario, al di sopra della superficie libera si trova un gas qualunque o il vapore di un altro liquido, la maggior parte delle molecole che sfuggono dal liquido incontrano quelle del gas o del vapore e sono respinte nel liquido, ciò che rallenta molto la vaporizzazione.

Quando lo spazio al di sopra del liquido è illimitato, il vapore si espande in modo che la sua densità nelle vicinanze della superficie libera rimane sempre piccolo e la vaporizzazione avviene senza interruzione, fino a che tutto il liquido è scomparso. La velocità di vaporizzazione aumenta con la temperatura, ciò che si spiega ancora facilmente con la teoria cinetica. È probabile che l'azione delle cause interne dette coesione diminuisca, quando la temperatura cresce; nello stesso tempo, la velocità media del moto delle molecole cresce e da ciò, non solo la fuoriuscita delle molecole dallo strato superficiale nello spazio esterno è facilitata, ma anche la probabilità del loro ritorno nel liquido, dovuto agli urti contro le molecole di gas o di vapore che riempiono lo spazio, è diminuita.

Se si ha la vaporizzazione in uno spazio chiuso, le molecole del vapore urtano nel loro movimento, non solo le pareti circostanti, ma anche la superficie libera del liquido, dove esse sono trattenute da quelle che penetrano nella sfera d'azione molecolare.

Più il vapore al di sopra del liquido è denso, più è grande il numero di molecole che, in un tempo dato, ritornano nel liquido. La quantità di liquido cessa di diminuire e la vaporizzazione si interrompe, per così dire, quando il vapore raggiunge una densità tale che il numero di molecole che ritornano, in un intervallo dato, al liquido è uguale al numero di quelle che nello stesso tempo ne sfuggono. Si stabilisce allora un equilibrio statistico, rimanendo costanti la quantità di liquido e quella del vapore restante. La densità del vapore e quindi anche la sua tensione raggiungono, in questo caso, un certo valore limite, che, per un liquido determinato e a una temperatura data, non può essere riservata allo spazio nel quale si espande il vapore. Se, all'inizio, lo spazio è vuoto al di sopra del liquido, la saturazione si realizza in tempo molto breve. Ma

quando questo spazio contiene un gas, la vaporizzazione avviene, in generale, lentamente, come si è detto, e la saturazione non è raggiunta se non dopo un intervallo di tempo molto lungo. Quando la temperatura aumenta, la velocità di vaporizzazione cresce, l'equilibrio è eliminato, e si ristabilisce di nuovo quando la tensione del vapore ha acquisito un nuovo valore più alto. La tensione  $p$  del vapore saturo aumenta con la temperatura  $t$ . Esprimeremo la dipendenza tra la grandezza  $p$  e la temperatura  $t$  nella forma

$$p = f(t) \quad (11.1)$$

la forma della funzione  $f(t)$  dipende dalla natura del liquido.

Dalton ha studiato per primo come la velocità di vaporizzazione  $v$  varia con diverse circostanze; ha trovato che  $v$  è proporzionale all'area  $S$  della superficie libera del liquido, così come la differenza tra la tensione  $P$  del vapore saturo, alla temperatura del liquido che si vaporizza, e la tensione  $p$  del vapore, che si trova già al di sopra del liquido; ha riconosciuto inoltre che questa velocità è inversamente proporzionale alla tensione  $H$  del gas esterno (ad esempio, l'aria), che si trova al di sopra del liquido. Per  $H = 0$ , cioè quando la vaporizzazione avviene nel vuoto, la velocità  $v$  è infinitamente grande. Si è quindi portati alla formula

$$v = \frac{CS}{H} (P - p) \quad (11.2)$$

dove  $C$  è un fattore costante. Queste leggi non possono tuttavia essere considerate come del tutto esatte. Dalton aveva già osservato che il numero  $c$  dipende dalla velocità del moto del gas, ad esempio dalla velocità del vento. Laval ha trovato che  $v$  è inversamente proporzionale a  $H^n$ , dove  $n$  dipende dal tipo di liquido e dal gas circostante. Così, nell'aria, si ha per l'acqua  $n = 1,18$ , l'alcool  $n = 1,08$ , la benzene  $n = 0,66$  e l'etere  $n = 0,61$ ; nell'idrogeno si ha per l'acqua, l'alcool e la benzene  $n = 0,78$ , l'etere  $n = 0,49$ . Stefan ha mostrato inoltre che la velocità di vaporizzazione dipende dalla forma del recipiente. La vaporizzazione avviene, nel mezzo della superficie, così come sui bordi. Considerazioni teoriche molto interessanti hanno portato Stefan a risultato inatteso che la quantità di vapore, che si forma in un tempo dato, è frequentemente proporzionale non all'area della superficie del liquido, come si ammette comunemente, ma alle sue dimensioni lineari: se, ad esempio, la superficie è in un cerchio, la velocità di vaporizzazione è proporzionale al raggio, ma non all'area del cerchio. Winkelmann, Sresnewski e altri ancora si sono occupati della verifica sperimentale di questa legge. In un lavoro più recente, Stefan ha studiato le linee di corrente delle molecole di vapore (iperboli) e le superfici di uguale tensione del vapore (ellissoidi di rivoluzione), per vaschette circolari e ha stabilito una serie di nuove formule interessanti. Ma le ricerche sperimentali di Pallich (1897) sulla vaporizzazione dell'acqua hanno evidenziato parecchi scarti tra i fatti reali e i risultati teorici di Stefan.

Stefan ha studiato pure la velocità di vaporizzazione di un liquido in un tubo verticale, dove, al di sopra della superficie stessa del liquido, si forma uno strato di vapore saturo, che si diffonde lentamente verso l'apertura superiore del tubo, essendo la densità del vapore, che si espande poi nello spazio esterno, supposta nulla; Stefan ha mostrato che, in queste condizioni, la velocità di vaporizzazione è inversamente proporzionale alla distanza tra il livello del liquido e l'estremità superiore del tubo.

Nella vaporizzazione dell'unità di peso di un liquido, una certa quantità di calore  $\rho$  è spesa nel lavoro interno di separazione delle molecole e nel lavoro esterno di dilatazione, che deve essere effettuato quando la vaporizzazione non avviene nel vuoto, essendo il volume specifico del vapore sempre più grande di quello del liquido. Il calore  $\rho$  è detto calore latente di vaporizzazione. Esso dipende dalla natura del liquido e, per un liquido dato, della temperatura alla quale avviene la vaporizzazione, scriveremo

$$\rho = \varphi(t) \quad (11.3)$$



Se si raffredda del vapore saturo o se lo comprime isotermicamente, una sua parte passa allo stato liquido, ed è ciò che si chiama il calore latente di liquefazione, che è uguale al calore latente di vaporizzazione, si libera. Un vapore molto lontano dal punto di saturazione possiede tutte le proprietà di un gas, cioè segue molto esattamente le leggi di Boyle-Mariotte e di Gay-Lussac e il suo lavoro interno è molto piccolo. Più il vapore si avvicina al punto di saturazione e più le sue proprietà si differenziano da quelle dei gas perfetti.

Ciò porta immediatamente a supporre che tutte le sostanze, che ci sono note allo stato gassoso, sono vapori lontani dal punto di saturazione; si è arrivati, infatti, oggi a portare tutti i gas allo stato liquido. Così, scompare in qualche modo la differenza tra un vapore e un gas; continueremo tuttavia a chiamare gas una sostanza, le cui proprietà non differiscono molto da quelle che sono attribuite ai gas perfetti, conservando la denominazione di vapore alla sostanza che è già vicina alla saturazione, cioè dello stato liquido. Una tale distinzione non è, lo si vede, ben definita, nemmeno del tutto scientifica; ma essa è molto comoda ed è rimasta nell'uso pratico.

Una distinzione più precisa tra un vapore e un gas potrebbe essere ottenuta rivolgendosi ai fenomeni che dipendono dalla temperatura critica; abbiamo già parlato, nel Volume I, della temperatura critica, e ce ne occuperemo in seguito con maggior dettaglio. Abbiamo visto che a una temperatura superiore a quella critica, un gas non può essere liquefatto ad alcuna pressione, per quanto grande sia, e che pertanto il raffreddamento al di sotto della temperatura critica è una condizione necessaria per la liquefazione di un gas.

Si potrebbe quindi dare a una sostanza la denominazione di gas, quando la sua temperatura è superiore alla temperatura critica, quella del vapore, quando la sua temperatura è inferiore a questa temperatura critica; ma questo sarebbe scomodo in pratica, poiché si dovrebbe, ad esempio, dire che la  $CO_2$  a  $32^\circ$  è un gas e a  $30^\circ$  un vapore, essendo la temperatura critica di  $31^\circ$ .

Abbiamo studiato le proprietà dei gas, che possiedono anche i vapori lontano dal punto di saturazione. Consideriamo, in questo Capitolo, il fenomeno in cui una sostanza passa dallo stato liquido a quello gassoso e viceversa. I Capitoli seguenti saranno dedicati alle proprietà dei vapori saturi o non saturi, ma supponiamo, in quest'ultimo caso, che le proprietà del vapore considerato sono lontane da quelle dei gas perfetti, cioè che il vapore è vicino al suo punto di saturazione.

## 2. Ebollizione

Quando si fornisce a un liquido più calore di quanto di debba, per mantenere la vaporizzazione che avviene alla sua superficie libera, la temperatura del liquido sale e la vaporizzazione che, all'inizio, avviene solo alla superficie libera, aumenta. A una certa temperatura, cominciano a formarsi delle bolle di vapore sulle pareti del recipiente, nel quale si trova il liquido, e all'interno di quest'ultimo. Queste bolle si innalzano nel liquido e scoppiano alla superficie libera, liberando il vapore che contengono. La superficie del liquido è fortemente agitata e, al suo interno, si producono moti più o meno turbolenti e irregolari. Questo fenomeno è detto l'ebollizione del liquido e la sua caratteristica è la formazione di bolle di vapore al di sotto della superficie libera. Non appena l'ebollizione ha inizio, tutto il calore apportato dall'esterno al liquido è impiegato a formare del vapore. La temperatura, che vige allora nel liquido, è detta punto di ebollizione; essa è costante per l'intera durata dell'ebollizione e le corrisponde un dato valore della grandezza  $\rho$ , che chiameremo *calore latente di ebollizione*.

La temperatura di ebollizione  $t$  dipende dalla pressione  $p$ , alla quale si trova il liquido, poiché l'ebollizione si produce, quando la tensione del vapore racchiuso nelle bolle all'interno del liquido è leggermente superiore alla pressione esterna  $p$ . Si indica talvolta, come punto di ebollizione, la temperatura per la quale la tensione del vapore saturo del liquido è uguale alla pressione esterna; ma, questa definizione non è del tutto esatta, poiché la tensione del vapore deve essere un poco superiore alla pressione esterna, non solo nelle bolle all'interno del liquido, ma anche alla

superficie libera dello stesso; se così non fosse, il vapore non si solleverebbe, nel suo movimento, dai luoghi di maggiore pressione a quelli di minore pressione. Parlando della costruzione degli strumenti, che servono alla misura o alla verifica del punto di riferimento superiore della scala termometrica, abbiamo indicato che era necessario aggiungere a questi strumenti un manometro particolare, per la determinazione della differenza tra la pressione atmosferica e la tensione di vapore.

Quando la pressione esterna  $p$  varia, il punto di ebollizione cambia entro ampi limiti, e ciò costituisce la differenza importante, sebbene soltanto quantitativa, tra la fusione e l'ebollizione. Sotto la campana di una macchina pneumatica, l'acqua inizia a bollire a temperature vicine a  $0^\circ$ ; nello spazio chiuso, l'acqua bolle alla pressione del proprio vapore, a una temperatura che può superare notevolmente i  $100^\circ$ ; nella pentola di Papin, ben nota in Fisica elementare, si arriva facilmente a temperature che raggiungono fino i  $130^\circ$ . Quando la pressione esterna, che si esercita anche attraverso gli strati più elevati del liquido, diminuisce, l'ebollizione violenta, che si produce immediatamente, può assumere le caratteristiche di un'esplosione. Su questo fatto, si basa la spiegazione data da Bunsen e Tyndall dei geysir in Islanda e in altri paesi; Tyndall ha costruito uno strumento con il quale è possibile riprodurre i fenomeni osservati nei geysir.

Abbiamo rappresentato con  $p = f(t)$  la relazione che esiste tra la tensione di vapore saturo e la temperatura; l'espressione

$$t = F(p) \tag{11.4}$$

che se ne deduce, determina la variazione della temperatura di ebollizione  $t$  in funzione della pressione esterna  $p$ .

Ci si serve per la misura del punto di ebollizione di un liquido, di strumenti più o meno analoghi a quello rappresentato nella figura 10 e che serve per misurare o verificare il punto di riferimento superiore ( $100^\circ$ ) della scala termometrica. Strumenti diversi di questo genere sono stati costruiti da Maine, Pawlewski, Handl e Pribram, Cernelley e Williams, Jones, Kahlbaum, Beckmann, Rupp e altri ancora. In tutti questi strumenti, il bulbo del termometro si trova al di sopra del liquido, cioè nel vapore, il quale, dopo essersi sollevato nel tubo interno, che è aperto verso l'alto, discende poi nello spazio compreso tra questo tubo e quello esterno. Kahlbaum ha modificato questa disposizione in modo che il vapore salga nello spazio esterno e ridiscenda in quello interno, che contiene il bulbo del termometro e comunica con un condensatore. La parte principale dello strumento di Kahlbaum è rappresentata in figura 177. Ulteriori miglioramenti essenziali hanno in seguito apportato Beckmann (1902-1908) allo strumento che misura il punto di ebollizione; Rupp (1905) ha ancora introdotto modifiche nello strumento di Beckmann. Torneremo di nuovo, nell'ultimo Capitolo, sui metodi di misura del punto di ebollizione.

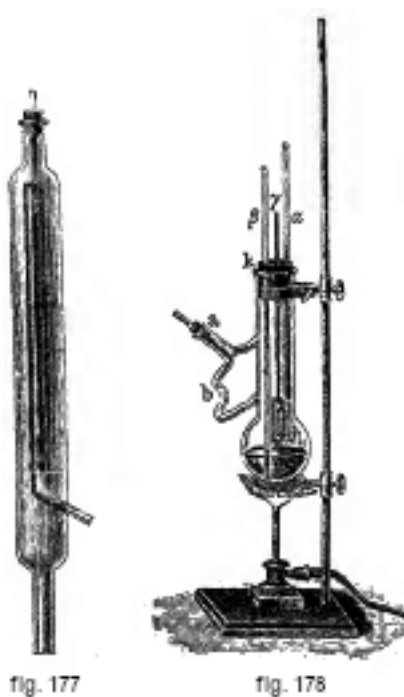


fig. 177

fig. 178

La misura della densità e del volume molecolare del liquido alla temperatura di ebollizione presenta un grande interesse. Lo strumento rappresentato in figura 178 può servire a tale scopo. Il liquido studiato si trova in una palla; si riempie pure il picnometro  $\delta$ , che è superiore al filo  $\gamma$  nella palla;  $\alpha$  è il termometro,  $\beta$  un tubo capillare attraverso il quale è insufflata una leggera corrente d'aria, quando il liquido bolle irregolarmente, cioè sussulta. Il tubo  $a$  va al condensatore; il tubo  $b$  serve ad impedire al liquido, raffreddato nel condensatore, di cadere sul termometro. Conoscendo il peso, la capacità e il coefficiente di dilatazione del picnometro, e avendo pure pesato il liquido che vi rimane dopo una permanenza prolungata nel vapore, si determina facilmente la densità  $d$  del liquido alla temperatura di ebollizione; si ottiene il suo volume molecolare  $v$  alla stessa temperatura, con la formula  $v = m : d$ , dove  $m$  è il peso molecolare.

Più spesso, quando si parla del punto di ebollizione di un liquido, si pensa alla temperatura  $t$  alla quale il liquido bolle alla pressione normale di 760 *mm*. Siccome, in generale, la pressione barometrica differisce, durante l'esperienza, dalla pressione normale, è necessario, per ottenere risultati confrontabili, riportare la temperatura osservata  $t$  alla pressione normale. Vedremo in seguito come si applica tale correzione.

Il punto di ebollizione di un liquido dipende dalla sostanza del recipiente dove avviene l'ebollizione e del grado di pulizia di questo recipiente. L'aria così come ogni altro gas, disciolta nel liquido dove o che si trova all'interno dello stesso, o ancora sulle pareti del contenitore, anche in quantità estremamente piccola, svolge un ruolo importante nell'ebollizione.

La scoperta dell'influenza del recipiente sul punto di ebollizione è solitamente attribuita a Gay-Lussac (1817); tuttavia questa influenza doveva già essere nota nel XVIII secolo, poiché un rapporto dei membri della Società reale di Londra, apparso nel 1777, raccomanda di porre il bulbo del termometro, non nel liquido bollente, ma nel vapore. Achard ha pure segnalato nel 1784 l'influenza del recipiente. Gay-Lussac ha trovato che il punto di ebollizione è più alto, in un contenitore di vetro che in uno metallico; questo risultato è stato confermato da Menke e Rudberg. Più tardi, Marcet ha studiato lo stesso fenomeno con attenzione; ha riconosciuto che il punto di ebollizione di un dato liquido è tanto più alto quanto il liquido bagna meglio le pareti del recipiente, cioè che l'aderenza tra le molecole del liquido e quelle della sostanza, di cui è formato lo strato superficiale interno della parete del recipiente, è maggiore. In un recipiente di vetro accuratamente pulito con l'acido solforico e poi risciacquato con acqua, si ottiene, per

l'acqua, un punto di ebollizione che è di 6° maggiore che in un recipiente metallico. Marcet ha ottenuto un risultato analogo per altri liquidi.

L'influenza dell'aria disciolta sul punto di ebollizione dell'acqua è stata scoperta da De Luc (1772), che ha esposto l'idea che, nell'ebollizione, le bolle di vapore si formano, all'interno del liquido, attorno a piccolissime bolle d'aria, che servono in qualche modo da nucleo alle bolle di vapore che si producono per vaporizzazione interna. Ha trovato che acqua, la cui aria è stata espulsa da una ebollizione prolungata, può essere scaldata in un tubo fino a 130° C senza bollire. Donny, Dufour, Gernez, Krebs, Grove e altri ancora si sono occupati di questa questione. Donny ha mostrato che l'acqua pura, in un recipiente di vetro scrupolosamente ripulito, inizia a bollire solo a 137° e che si produce allora, in qualche modo, un'esplosione della massa surriscaldata. Dufour ha osservato l'ebollizione dell'acqua riscaldata sotto la campana di una macchina pneumatica, dopo che tutta l'aria era stata tolta; ha constatato che la temperatura di ebollizione dell'acqua superava talvolta di 20° e oltre quella alla quale attesa secondo la pressione esistente. Krebs è riuscito a riscaldare dell'acqua, accuratamente privata dell'aria, quasi fino a 200°, senza produrre l'ebollizione, e Grove ha esposto l'opinione che dell'acqua assolutamente pura non può del tutto essere portata ad ebollizione.

La più piccola bolla d'aria introdotta nell'acqua surriscaldata produce una violenta ebollizione, tutte le bolle di vapore si formano l'una dopo l'altra nel luogo in cui si trova la bolla d'aria; nello stesso tempo, questa diminuisce sempre più, sebbene molto lentamente e ogni bolla di vapore appare trasportare una certa quantità d'aria. Gernez ha mostrato che 1 cm<sup>3</sup> di aria può mantenere l'ebollizione per 24 ore, e che si forma attorno a quest'aria o più esattamente che ne esce fino a metà milione di bolle di vapore del diametro di 5 mm.

Il punto di ebollizione, che è stato innalzato per l'azione del recipiente o per la mancanza di aria nell'acqua, ritorna subitamente normale, quando proietta in questa della sabbia, della limatura metallica o, in generale, un corpo solido qualunque; bolle di vapore si formano innanzitutto alla superficie del corpo estraneo. Questo fenomeno è dovuto senza dubbio allo strato d'aria, che ricopre la superficie dei corpi solidi; è analogo all'emissione dei gas disciolti in un liquido. Nel momento in cui lo strato d'aria è esaurito, il corpo estraneo perde la capacità di produrre l'ebollizione. Tomlinson ha mostrato che un liquido vicino all'ebollizione si mette a bollire, quando vi si immerge un filo; ma l'ebollizione cessa dopo qualche tempo e il filo diviene inattivo. Un filo scaldato preventivamente e poi raffreddato nel vapore del liquido è in genere inattivo. Un filo inattivo produce di nuovo l'ebollizione, quando è rimasto per un certo tempo all'aria. Tomlinson non attribuisce all'aria ma alla polvere che contiene, il ruolo principale. Pensa che una bolla d'aria priva di tutta la polvere non provochi l'ebollizione.

La temperatura di ebollizione dipende dal recipiente e dalla presenza dell'aria nel liquido. Le osservazioni di Rudberg e di Marcet hanno tuttavia mostrato che la temperatura del vapore di un liquido in ebollizione è indipendente dalle circostanze indicate; essa è completamente determinata dalla natura del liquido e dalla pressione esterna.

Un liquido può essere surriscaldato, se si trova in un altro liquido della stessa densità. Dufour ha osservato che gocce d'acqua, immerse in una miscela di oli di lino e di garofano, possono essere scaldate fino a 178°, senza trasformarsi in vapore.

*Non si è giunti finora a trovare una dipendenza semplice tra il punto di ebollizione di una sostanza e la sua composizione o struttura chimica.* Si è tuttavia scoperto qualche regola, confrontando i punti di ebollizione di differenti sostanze. Si troverà una esposizione di queste regole nella Dissertazione di Marckwald (1888), nella *Lehrbuch der allgemeinen Chemie* di Ostwald (2<sup>a</sup> ed., Vol. I), nel dizionario di Fegling (articolo *Siedepunkt*, 1893) e nella *Lehrbuch der Chemie* 1, 3, p. p. 535-564 di Graham-Otto (3<sup>a</sup> ed. Braunschweig, 1898, articolo dettagliato di Marckwald). Indicheremo ora alcuna di queste regole. La più importante, che è dovuta a Ramsay e Young, consiste nel fatto che il rapporto delle temperature di ebollizione  $T_1, T_2$  a pressioni diverse  $p_1, p_2$ , possiede lo stesso valore per le sostanze che hanno una affinità chimica.

Ne risulta che se  $\Delta T$  è la variazione della temperatura assoluto  $T$  di ebollizione, che è dovuta a una variazione di pressione di  $1\text{ mm}$  in un intorno della pressione normale di  $760\text{ mm}$ , la grandezza  $\alpha = \Delta T/T$  è la stessa per le sostanze alla stessa affinità. Da ciò si deduce la regola di Craft, per riportare il punto di ebollizione, osservato alla pressione atmosferica  $H$ , alla pressione normale. Quando si è osservato il punto di ebollizione  $T'$ , il valore normale cercato è

$$T = T' + \alpha(760 - H) \quad (11.5)$$

La grandezza  $\alpha$  è stata determinata per molte sostanze; daremo alcuni esempi:

| Sostanza            | $\alpha$ | Sostanza              | $\alpha$ |
|---------------------|----------|-----------------------|----------|
| Acqua               | 0,000100 | benzene               | 0,000122 |
| Alcool etilico      | 0,000096 | Essenza di trementina | 0,000131 |
| Alcool amilico      | 0,000101 | Naftalina             | 0,000121 |
| Fenolo              | 0,000109 | Naftalina bromata     | 0,000129 |
| Anilina             | 0,000113 | Antracene             | 0,000110 |
| Acetone             | 0,000117 | Antrachinone          | 0,000115 |
| Solfuro di carbonio | 0,000129 | Mercurio              | 0,000122 |

Per determinare  $T$  mediante la (4) per un'altra sostanza, bisogna prendere per  $\alpha$  il valore relativo a una sostanza che possiede un'affinità chimica con quella studiata. Si deve ricordare che Duhring, ben prima di Ramsay e Young, ha stabilito una simile relazione tra le temperature di fusione a pressioni differenti di corpi chimicamente simili; due volte (1894, 1909), ha fatto valere i suoi diritti di priorità.

Ewett (1902) ha mostrato che la regola di Ramsay e Young deriva dalla formula di Rankine

$$\log p = a - \frac{b}{t}$$

approssimativamente esatta per molte sostanze. In questa formula,  $p$  è la pressione,  $t$  la temperatura di ebollizione,  $a, b$  costanti. Johnston (1908) ha cercato di stabilire la stessa regola per via termodinamica.

Quando si confrontano i punti di ebollizione delle sostanze del tutto diverse a pressioni differenti, si constata che la differenza delle temperature di ebollizione cambia talvolta anche di segno. Van't Hoff cita il seguente esempio:

| Sostanza       | Punto di ebollizione a $223\text{ mm}$ | Punto di ebollizione a $2256\text{ mm}$ |
|----------------|--|---|
| benzene        | $45^\circ$                             | $120^\circ$                             |
| Alcool etilico | $50^\circ$                             | $106^\circ$                             |

Faremo ora conoscere alcune delle leggi che sono state introdotte finora e di cui si sono occupati Kopp, Wanklyn, Schorlemmer, Linnemann, Zincke e Franchimont, Winkelmann, Longinescu, Ramage (1904), Sidney Young (1905), così come molti altri.

Kopp ha mostrato per primo che, nelle serie omologhe di alcool normali, di acidi, di eteri, di nitrili, si ha una crescita assai regolare da  $19$  a  $21^\circ$  per ogni sostituzione di un atomo di H con il radicale  $CH^2$ . Per gli aldeidi, l'aumento è da  $26$  a  $27^\circ$ . La sostituzione di un atomo di H con il radicale OH produce un innalzamento della temperatura di ebollizione avvicinandosi spesso a  $100^\circ$ . L'introduzione di un primo atomo di Cl nel radicale metile ha come effetto l'innalzamento del punto di ebollizione di circa  $60^\circ$ . La sostituzione di un atomo di Br o di I con un atomo di Cl produce un aumento rispettivo del punto di ebollizione da  $24^\circ$  a  $50^\circ$  circa. La sostituzione di H con Fl non sembra avere alcuna influenza sulla temperatura di ebollizione.

Beketow e Berthelot hanno stabilito la regola che se due composti si uniscono con separazione d'acqua, il punto di ebollizione del corpo risultante è la somma di quelli delle componenti, diminuita di circa 120°. Questa regola è soprattutto applicabile alla formazione degli eteri.

Longinescu (1901) ha dato, per due sostanze qualunque, la formula seguente:

$$\frac{T}{T'} = \frac{MN}{M'N'} \sqrt{\frac{n}{n'}}$$

dove  $T, T'$  sono le temperature assolute di ebollizione,  $M, M'$  i pesi molecolari,  $N, N'$  i numeri delle molecole contenute nell'unità di volume,  $n, n'$  i numeri di atomi in una molecola.

Una regola empirica consiste nel fatto che i composti, formati con una grande emissione di calore, possiedono punti di ebollizione relativamente elevati.

Walden (1909) ha scoperto una relazione molto interessante tra la temperatura assoluta  $T$  di ebollizione di un liquido non associato e la costante di capillarità  $a^2$  (coesione specifica) alla temperatura  $T$ . Se  $a^2$  è espressa in  $mm^2$ , s ha

$$\frac{Ma^2}{T} = 1,16 \quad (11.6)$$

essendo  $M$  il peso molecolare del liquido. Il prodotto  $Ma^2$  è stato chiamato da Walden la coesione molare. Per i liquidi associati, il rapporto (4,a) è minore di 1,16, tanto inferiore quanto il grado di associazione è più grande. Quando si introduce la tensione superficiale  $\alpha$  e si esprime in *dyne : cm*, si ha la formula

$$\alpha = \frac{9,18a^2d}{2}$$

dove  $d$  è la densità del liquido. Rappresentando con  $V$  il volume molecolare  $M : d$ , si deduce immediatamente dalla (4,a)

$$\frac{V\alpha}{T} = 5,67 \quad (11.7)$$

Walden ha verificato le formule (4,a) e (4,b) per un grande numero di liquidi organici e ha trovato un accordo soddisfacente. Torneremo ancora al § 4 su queste nuove ricerche di Walden.

Tra le misure di punti di ebollizione fatte recentemente, ricorderemo il lavoro importante di Eumorfopoulos (1908), che ha trovato una temperatura di ebollizione di 443,58° per lo zolfo.

L'ebollizione di metalli presenta un grande interesse, in particolare perché permette la loro distillazione. Questo fenomeno è stato studiato da Kahlbaum (1899-1902), Schuller (1903), Fery (1903), Kraft e Bergfeld (1905), Moissan (1905) e Greenwood (1909). Già nel 1890, Schuller aveva sottoposto a distillazione i metalli facilmente fondibili. Kahlbaum è giunto per primo a distillare nel vuoto i metalli difficilmente fondibili, in particolare Li, Sb, Al, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Ta, Pb, Bi, Cu, Ag, Au, Ni, Fe, Cr, Sn; raggiunse la temperatura di 1440° e mostrò che le parti costituenti leghe metalliche possono essere separate dalla distillazione; da una moneta di nickel, che contiene il 25% di rame, si può togliere il rame per distillazione. Operando con uno strumento analogo a quello per la misura del punto di ebollizione dell'acqua, ma costruito in ghisa smaltata, Violle ha trovato 930° per il punto di ebollizione di Zn. Mediante il pirometro ottico, Fery ha determinato il punto di ebollizione di Cu e Zn.

Ricerche significative sono state eseguite da Moissan per mezzo del forno elettrico che aveva fatto con Violle (fig. 178 bis).

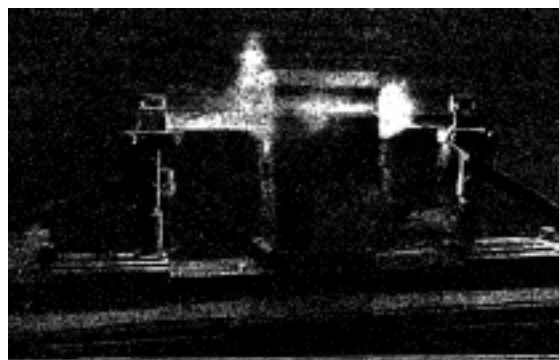


fig. 175 bis

Il metallo puro o una delle sue leghe era posta in una piccola cavità ricavata nei mattoni di calce viva, i panetti di pietra calcarea o di magnesio e di carbone costituivano il forno, ed era sottoposto all'azione dell'arco voltaico, che si formava all'interno del forno tra due aste orizzontali di carbone di storta. A una piccola altezza sopra la cavità formante un crogiolo, si trovava un tubo orizzontale di rame, nel quale si stabiliva una corrente molto rapida d'acqua fredda. Il vapore del metallo in ebollizione si condensava su questo tubo. In molte esperienze, si trovava al di sopra del tubo una campana di vetro che sormontava il forno, dove si condensava un residuo di vapore metallico. Moissan ha distillato in questo modo Cu, Au, Ni, Fe, Mn, Mo, W, U, Os, Ru, Pt, Pd, Ir, Br e le leghe di Au con Cu e con Sn, e di Ag con Cu, Pb, Sn. I metalli si condensavano sotto forme molto diverse, in parte allo stato cristallino, in parte in massa felpata. In queste esperienze, la distillazione avveniva alla pressione atmosferica ordinaria, ma a una temperatura estremamente elevata, che raggiungeva anche i  $3500^{\circ}$ , Moissan ha impiegato, nella vaporizzazione dei metalli del gruppo del platino, una corrente di 500 ampère (per Os di 700 ampère) e di 110 volt; otteneva in 5 minuti da 9 g (Ir) a 29 g (Os) di metallo distillato. Circostanze analoghe si sono pure presentate nelle esperienze sugli altri metalli. Nel gruppo del ferro, la difficoltà di vaporizzazione aumenta nell'ordine seguente: Mn, Ni, Cr, Fe. Più difficile è vaporizzare U, Mo, W; quest'ultimo esige un riscaldamento di 20 minuti con 700 ampère e 110 volt, mentre 5 minuti bastano per gli altri metalli.

Féry ha trovato, per il punto di ebollizione di Zn e Cu, le temperature rispettive di  $1040^{\circ}$  e  $2100^{\circ}$ .

Greenwood (1909) ha effettuato le prime misure esatte (con il pirometro di Wanner) della temperatura di ebollizione dei metalli; ha trovato i valori seguenti:

|    |       |    |       |
|----|-------|----|-------|
| Al | 1800° | Pb | 1505° |
| Sb | 1114  | Mg | 1120  |
| Bi | 1420  | Mn | 1900  |
| Cr | 2200  | Ag | 1955  |
| Cu | 2310  | Sn | 2270  |
| Fe | 2450  |    |       |

La questione del volume molecolare  $v$  di un liquido alla temperatura di ebollizione è stata studiata da Kopp; abbiamo già indicato la regola da lui fornita. Di questa regola, secondo la quale  $v$  è una proprietà additiva e può essere calcolata mediante la composizione nota della sostanza, deriva che gli isomeri devono avere lo stesso volume molecolare  $v$  alle loro rispettive temperature di ebollizione. Queste temperature sono tuttavia molto diverse, come mostra la tabella seguente:

| Sostanza                          | Punto di ebollizione | Volume molecolare $v$ |
|-----------------------------------|----------------------|-----------------------|
| Acido acetico $C^2H^4O^2$         | 118,0°               | 63,8                  |
| Formiato di metile $C^2H^4O^2$    | 32,5                 | 62,7                  |
| Acido butirrico $C^4H^8O^2$       | 162,5                | 108,2                 |
| Acetato di etile $C^4H^8O^2$      | 77,5                 | 106,2                 |
| Alcool butilico $C^4H^{10}O$      | 117,0                | 101,9                 |
| Etere metilpropilico $C^4H^{10}O$ | 38,9                 | 105,1                 |

I volumi molecolari  $v$  degli alcool comuni aumentano di circa 21 e quelli degli acidi grassi normali di circa 22, a ogni sostituzione del radicale  $CH^2$  all'atomo H.

Altre ricerche sui volumi molecolari alla temperatura di ebollizione sono dovute a Buff, Thorpe, Lossen Horstmann, Schiff, Zander e Schroeder.

Considereremo in seguito gli interessanti risultati che si ottengono, quando si introduce al posto delle temperature comuni le temperature ridotte. Parleremo in dettaglio nell'ultimo Capitolo dell'ebollizione delle soluzioni.

### 3. Stato sferoidale

Quando si fanno cadere alcune gocce di liquido sulla superficie orizzontale di un corpo solido, riscaldato ad una temperatura notevolmente superiore al punto di ebollizione del liquido, quest'ultimo assume, senza bollire, una forma a bordi arrotondati, e, se è in piccola quantità, la forma di una sfera appiattita, di uno sferoide. Si dice in questo caso, che il liquido si trova nello sferoidale e il fenomeno si chiama la *calefazione*. Si può notare che, in questo stato, il liquido (acqua, mercurio, etere, ecc.) vaporizza abbastanza lentamente. Quando il corpo solido si raffredda e raggiunge una certa temperatura, comunque ancora superiore al punto di ebollizione del liquido, questo inizia a bollire improvvisamente, facendo per così dire esplosione, con proiezione parziale in tutte le direzioni. Questo fenomeno è noto da molto tempo; Eller lo menziona già nel 1746. Fu osservato attentamente, per la prima volta, da Leidenfrost (1756) di cui talvolta porta il nome. È stato studiato anche da Rumford, Doeberiner, Pouillet, Perkins, Munke, Buff, Baudrimont, Person, Armstrong, Boutigny, Marignag, de Luca, Berger, Colley, Poggendorff, Tyndall, Sudre e altri. Uno studio molto dettagliato, che in questo caso ha risolto molte questioni in controversie, si deve a Héséhou (1876). In tempi recenti Kristensen (1889), Gossart (1895) e Stark (1898) si sono occupati in modo particolare di questo fenomeno.

Le questioni affrontate in questi studi sono quelle della temperatura del liquido che si trova allo stato sferoidale, la questione di sapere se questo liquido è a contatto con la superficie riscaldata, e infine la determinazione delle cause del fenomeno stesso. Gli autori precedenti hanno avanzato le idee più diverse su questi argomenti. Così, secondo alcuni, la temperatura di una goccia d'acqua allo stato sferoidale sarebbe vicina ai 100°, mentre altri (Baudrimont, de Luca) hanno affermato che fosse inferiore a 50° anche fino a 36°.

Per risolvere la controversa questione del contatto tra la goccia sferoidale e la superficie del corpo solido, si può utilizzare una corrente elettrica, collegando un elettrodo al corpo metallico riscaldato e immergendo l'altro elettrodo nel liquido. Buff (1832) pensava che tra la goccia e la superficie riscaldata ci fosse un contatto reale, ma con interruzioni, alzandosi e abbassandosi la goccia alternativamente. Doeberiner ha sostenuto il contrario, cioè assenza di contatto.

Perkins (1828) riteneva che la causa del fenomeno risiedesse nella forza repulsiva del calorico. Buff è stato il primo a sottolineare che un liquido non bagna una superficie molto calda e quindi assume una forma sferoidale, come gocce di mercurio su vetro, marmo, ecc. La goccia è qui sorretta in qualche modo dalla pressione dello strato di vapore che si forma al di sotto di essa; a causa della sua scarsa conducibilità termica, questo vapore protegge il liquido contro l'azione diretta del calore. Il vapore fuoriesce lateralmente in modo irregolare, producendo così sui bordi della goccia delle sinuosità, che spesso le conferiscono l'aspetto di un poligono stellato.



Gli esperimenti di Hesehous hanno mostrato che quando uno sferoide è a riposo sulla superficie lucidata di un corpo solido, nessuna corrente elettrica passa tra la goccia e questo corpo, anche con una grande forza elettromotrice. Se la superficie è ruvida e se lo sferoide è animato da forti vibrazioni si osserva il passaggio della corrente per temperature non molto elevate. Ne consegue che lo sferoide in genere non tocca la superficie calda e che quando avvengono dei contatti hanno carattere accidentale. Hesehous ha inoltre scoperto che lo spazio tra lo sferoide e la superficie calda aumenta all'aumentare della temperatura del corpo solido. Il liquido è certamente sostenuto dal vapore, e la sua temperatura, che può variare entro limiti abbastanza ampi, non differisce generalmente molto dal punto di ebollizione del liquido.

Kristensen ha studiato la trasmissione del calore dalla superficie riscaldata al liquido e ha indicato che questa trasmissione non avviene solo per irraggiamento, ma che anche la conduttività termica dello strato di vapore svolge un ruolo importante.

Gossart ha sottolineato, tra l'altro, l'importante ruolo dello stato della superficie riscaldata. Se questa superficie è perfettamente levigata, lo stato sferoidale non cessa, anche quando la temperatura della superficie scende al di sotto del punto di ebollizione del liquido.

Stark (1898) ha mostrato, introducendo un filo nel circuito di una corrente elettrica, interrotto da una goccia allo stato sferoidale, che la goccia è animata, in direzione verticale, da rapidi movimenti vibratori. Ha osservato inoltre che, sulla superficie inferiore della goccia, la tensione superficiale è minore, a causa della temperatura più elevata, che sulla faccia superiore. Sulla faccia inferiore della goccia, il liquido si allontana di conseguenza radialmente dal centro verso i bordi, si innalza sui bordi e tende a raggiungere radialmente il centro della faccia superiore, poi l'interno della goccia. Si produce così un movimento vorticoso, che si può osservare direttamente.

L'etere assume lo stato sferoidale sulla superficie dell'acqua molto calda. Boutigny mise  $SO^2$  liquido, che bolle a  $-10^\circ$ , in un crogiolo di platino portato al rosso; qualche goccia d'acqua versata nel liquido si congelava immediatamente. Faraday sostituì la  $SO^2$  liquida con  $CO^2$  solida e l'acqua con mercurio; riuscì così a congelare il mercurio in un crogiolo di platino portato al rosso.

Differenti esperienze e certi fenomeni si spiegano con lo stato sferoidale. Questo stato è una delle cause probabili delle esplosioni delle caldaie. Si può pure ricordare il fatto ben noto che si può, senza pericolo, immergere la mano leggermente umida o bagnata con dell'etere nel piombo fuso o anche nella ghisa o nel bronzo in fusione.

## 4. Calore latente di vaporizzazione o ebollizione

Nello studio dei fenomeni termici, che accompagnano il passaggio di un corpo dallo stato liquido allo stato gassoso e viceversa, bisogna distinguere diverse grandezze, che considereremo anzitutto. Chiameremo calore latente di vaporizzazione  $\rho$  la quantità di calore assorbita dall'unità di peso del liquido nella sua trasformazione in vapore saturo. Si parla talvolta di calore latente di ebollizione; ma siccome l'ebollizione può avvenire, secondo la pressione esterna, a ogni temperatura, è chiaro che questa grandezza è identica a  $\rho$ . Quando un grammo-molecola, cioè  $m$  grammi, essendo  $m$  il peso molecolare della sostanza è vaporizzata, il calore latente molecolare di vaporizzazione assorbito è uguale a  $m\rho$ , essendo rapportato a un grammo. La grandezza  $\rho$  può essere divisa in due parti, che indicheremo rispettivamente con  $\rho_c$  e  $\rho_i$ ; la prima è spesa nel lavoro esterno di dilatazione della sostanza, il cui volume specifico  $s$  allo stato liquido diviene il volume specifico  $\sigma$  allo stato di vapore; la seconda parte è spesa nel lavoro interno di separazione delle molecole, o impiegando la denominazione di Clausius, nella disgregazione della sostanza. La grandezza  $\rho_c$  può essere detta calore latente esterno di vaporizzazione e la grandezza  $\rho_i$  calore latente interno; quest'ultimo è anche detto calore latente vero di vaporizzazione. I prodotti  $m\rho_c$  e  $m\rho_i$  rappresentano le stesse grandezze riferite a una molecola.

Si chiama calore totale di vaporizzazione  $\lambda$  la quantità di calore necessaria per scaldare l'unità di peso del liquido da  $0^\circ$  fino a una data temperatura  $t$  e per trasformarla in vapore saturo a questa temperatura  $t$ . Se si indica con  $q$  la quantità di calore impiegato a scaldare il liquido, si ha

$$\lambda = q + \rho = q + \rho_i + \rho_c \quad (11.8)$$

se  $C$  è la capacità termica del liquido a pressione costante, si ha

$$q = \int_0^t C dt \quad (11.9)$$

Il lavoro elementare esterno di dilatazione è  $p dv$ , dove  $p$  è la pressione e  $dv$  l'incremento di volume e pertanto, il lavoro totale, nella trasformazione considerata a pressione costante  $p$ , è  $p(\sigma - s)$ ; ne risulta che

$$\rho_c = Ap(\sigma - s) \quad (11.10)$$

dove  $A$  indica l'equivalente termico del lavoro. Il volume  $s$  del liquido è sempre molto piccolo rispetto al volume  $\sigma$  del vapore, di modo che si può anche scrivere

$$\rho_c = Ap\sigma \quad (11.11)$$

Introducendo la (6) e la (7) nella (5), si ottiene

$$\lambda = \int_0^t C dt + \rho_i + Ap(\sigma - s) \quad (11.12)$$

La somma  $q + \rho_i$  è talvolta detta calore latente del vapore saturo; essa determina l'eccesso dell'energia del vapore su quella che possedeva il liquido  $0^\circ$ .

Le grandezze  $\rho, \rho_c, \rho_i, \lambda, \sigma$  sono funzioni della temperatura  $t$ , alla quale sono riferite;  $C$  è una funzione della temperatura, quella variante da  $0^\circ$  a  $t^\circ$ ; la grandezza  $s$  può essere in generale trascurata, così come la dipendenza rispetto a  $t$ .

Dieterici (1901) ha segnalato per primo che la quantità di calore spesa nel lavoro esterno a temperature molto basse è molto piccola, essendo  $\sigma$  grande, ma  $p$  molto piccola. Quando la temperatura aumenta,  $p$  cresce dapprima, così come  $\rho_c$  per l'acqua, come vedremo in seguito. Ma, alla temperatura critica, si ha  $\sigma = s$ , e pertanto  $\rho_c = 0$ . *La grandezza  $\rho_c$  deve quindi, per una temperatura data, raggiungere un massimo.* Stefan Meyer e Ritter hanno mostrato che la temperatura assoluta, alla quale corrisponde il massimo, è uguale a 0,7 della temperatura critica assoluta.

Bakker (1888 e 1902) ha stabilito, per il calore interno di vaporizzazione  $\rho_i$ , la formula

$$\rho_i = a \left( \frac{1}{s} - \frac{1}{\sigma} \right) = a(d_2 - d_1)$$

per una sostanza data,  $a$  è una costante, cioè una quantità indipendente dalla temperatura;  $d_1, d_2$  sono le densità rispettive del liquido e del vapore saturo:  $\rho_i$  varia quindi proporzionalmente alla differenza delle due densità.

Passeremo ora in rassegna i metodi impiegati per determinare il calore latente di vaporizzazione e i risultati ottenuti. Il primo tentativo di misura della grandezza  $\rho$ , per l'acqua, è stato fatto da Black; trovò  $\rho = 445$ . Più tardi, Irvine ottenne 430, raffreddando in un calorimetro del vapore di acqua bollente.

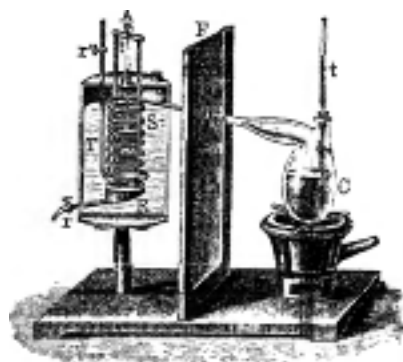
Esistono due metodi principali, per la misura della grandezza  $\rho$ . In primo luogo, si può portare in un calorimetro il vapore di un liquido in ebollizione e raffreddarlo in una serpentina.

Pesando il liquido che si condensa, determinando la quantità di calore ricevuta dal calorimetro e apportando la correzione che richiede l'irraggiamento, si trova la grandezza  $\rho$  cercata. In secondo luogo, si può introdurre nel calorimetro una quantità determinata del liquido studiato e misurare il raffreddamento del calorimetro prodotto dalla vaporizzazione del liquido. Un altro metodo è stato proposto da Brown e Smith (1903).

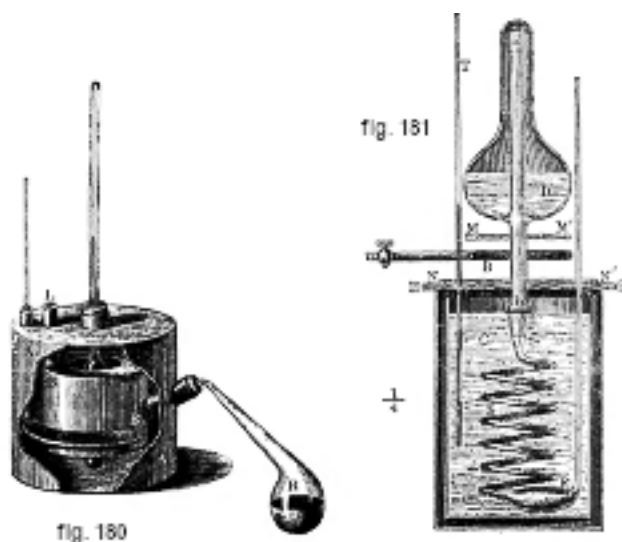
Il primo metodo è illustrato schematicamente dallo strumento in figura 179. Il vapore del liquido, che bolle nella storta C, passa nella serpentina S, circondata dall'acqua del calorimetro, e, dopo essersi condensata, si raccoglie nel bulbo R; il liquido formato è tolto dal rubinetto  $r$  e pesato. Il tubo T mette in comunicazione la storta e la serpentina con l'aria esterna, di modo che il vapore si forma e si condensa alla pressione atmosferica;  $t$  e  $t'$  sono termometri, A un agitatore, F uno schermo, che protegge il calorimetro contro l'azione del fornello. Sia  $P$  il peso del liquido condensato,  $t$  la temperatura di ebollizione,  $t_1$  la temperatura iniziale,  $t_2$  la temperatura finale del calorimetro,  $C$  la capacità termica di tutti gli elementi del calorimetro, compresa l'acqua,  $c$  la capacità termica del liquido studiato;  $\rho$  è allora dato dall'equazione

$$P\rho + Pc(t - t_2) = C(t_2 - t_1) + R$$

dove  $R$  rappresenta la quantità di calore ceduta dal calorimetro nell'irraggiamento durante l'esperienza.



Se la capacità termica  $c$  non è nota, bisogna eseguire una seconda esperienza con un'altra quantità  $P$ : dalle due equazioni, si può allora dedurre  $c$  e  $\rho$ . Come possibili fonti di errore, si può ricordare il passaggio del calore dal fornello al calorimetro, dal tubo di spostamento del vapore, e il passaggio di particelle di liquido trasportate dal vapore della storta C nel calorimetro. Inoltre, una parte del vapore può condensarsi, senza giungere al calorimetro; è necessario che il liquido così formato ricada nel contenitore dove avviene l'ebollizione. Brix ha apportato una particolare attenzione a questa circostanza; il suo strumento è rappresentato in figura 180. All'interno del calorimetro riempito d'acqua, si trova un recipiente anulare BB, nel quale si condensa il vapore, e che è in comunicazione con l'aria esterno tramite il tubo L; C è l'agitatore, O il termometro. Il peso  $P$  è determinato dalla diminuzione di peso della storta R; la temperatura  $t$  è determinata in anticipo per la pressione data. Il gomito P forza il liquido condensato fuori dal calorimetro a ricadere nella storta.



Berthelot ha costruito uno strumento molto comodo (fig. 181), che comprende un recipiente D di capacità circa  $100\text{ cm}^3$ , il cui collo è chiuso e il cui centro è attraversato da una largo tubo verticale saldato  $ba$ , il quale discende più in basso da 35 a 40  $mm$ : è il recipiente dove avviene l'ebollizione; la serpentina SR si dispone all'estremità del tubo  $ba$  e immersa nel calorimetro di Berthelot. Il liquido D è scaldato da un bruciatore a gas circolare, posto al di sotto di una rete metallica MM'. Il calorimetro è protetto contro l'irraggiamento della fiamma da un coperchio in legno HH' e da un sottile foglio di cartone NN', ricoperto da una rete metallica. Il vapore si reca da  $ab$  nella serpentina SR e si raccoglie nel bulbo R, in comunicazione con un l'aria esterna mediante un tubo.

Kahlenberg (1901) ha perfezionato lo strumento di Berthelot, sostituendo il bruciatore circolare B, che produce un surriscaldamento del vapore, con una spirale di platino posta nel liquido D e scaldata da una corrente elettrica molto intensa per portare il liquido all'ebollizione.

Prima delle esperienze classiche di Regnault (1845), misure della grandezza  $\rho$  erano state effettuate, per l'acqua e altri liquidi, da Watt, Clément e Desormes, Rumford, Ure, Southern e Crighton, Despretz, Baix, Andrews e altri ancora.

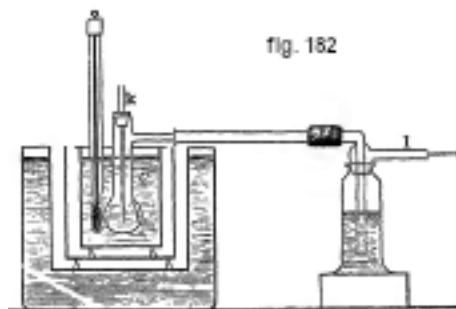
Watt ha dedotto dalle sue osservazioni che si ha, per l'acqua

$$\lambda = q + \rho = \int_0^t C dt + \rho = cost \quad (11.13)$$

cioè che la quantità di calore necessaria, per trasformare dell'acqua a  $0^\circ$  in vapore saturo a  $t^\circ$ , è indipendente dalla temperatura  $t$ . Siccome non si può porre  $C = 1$  per l'acqua, se ne deduce che  $\rho + t = cost$ ; cioè, per un innalzamento di temperatura di  $1^\circ$ , il calore latente di vaporizzazione dell'acqua deve diminuire di una unità; è quella che si chiama legge di Watt, che è inesatta, così come vedremo. Ciò vale anche per la legge di Southern e Crighton, secondo la quale  $\rho = cost$  per l'acqua e vale 523 a tutte le temperature. Non citeremo i valori trovati da tutti gli autori prima ricordati; ci limiteremo a indicare i seguenti per l'acqua: Rumford ha ottenuto 570, Watt 533, Ure 593, 4, *Brix* 540, Clément e Desormes 550, Despretz 540, Andrews 535, 9. È interessante constatare che Berthelot ha trovato, con il suo semplice strumento, il valore 536, 2, che è molto vicino al valore 536, 7 dato da Regnault.

Per determinare  $\rho$  con il secondo metodo, ci si può servire dello strumento rappresentato in figura 182. Il liquido studiato si trova in una piccola palla all'interno dell'acqua del calorimetro; comunica mediante un tubo con una pompa ad aria; il tubo  $k$  è stirato alla sua estremità in punta capillare. Un termometro serve a determinare il raffreddamento del calorimetro. Il metodo

di Wirz (si veda in seguito), nel quale il liquido studiato si trova all'interno di un calorimetro a vapore, può essere associato al precedente.

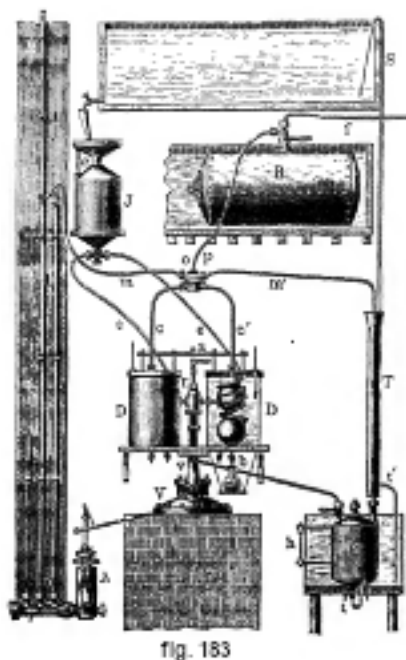


J. C. Brown e A. C. Smith hanno proposto simultaneamente (1903) un nuovo metodo, nel quale non serve più un calorimetro. L'ebollizione del liquido è prodotta tramite un filo di platino riscaldato da una corrente elettrica, ed è mantenuto per un certo tempo. La quantità di liquido vaporizzata è determinata da una pesata; la quantità di calore assorbito  $q$  è calcolato dalla formula (5)

$$q = 0,24iet \text{ pic.cal.}$$

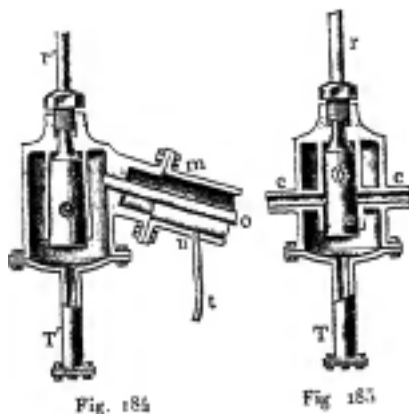
Qui  $t$  è il tempo in secondi,  $i$  l'intensità della corrente in ampère,  $e$  la forza elettromotrice in volt agente sul conduttore (il filo di platino).

Passiamo ora alle celebri esperienze di Regnault, che ha effettuato le prime misure esatte della variazione del calore latente di vaporizzazione in funzione della temperatura  $t$ . Lo strumento impiegato da Regnault è rappresentato in fig. 183.



Dalla caldaia V, murata sopra un fuoco, sfugge il vapore di acqua bollente, da un tubo che lo porta in una cassa di distribuzione  $r$ , la cui costruzione sarà indicata più avanti; da questa cassa il vapore può, a seconda dell'operatore, essere inviata in uno dei calorimetri D o D'; il riempimento di questi ultimi avviene tramite un recipiente J, tarato a ogni temperatura, che si riempie fino a un certo livello segnato sul tubo in vetro  $\alpha$  e che si svuota dapprima in uno dei calorimetri, poi nell'altro, per i condotti  $e$  ed  $e'$ . All'interno di ogni calorimetro si trovano due

sfere cave in rame, comunicanti tra loro mediante un breve tubo verticale. Il vapore penetra in una delle sfere superiori; le sfere inferiori sono collegate da serpentine con i tubi  $c$  e  $c'$ . Inoltre, le sfere inferiori portano in basso tubi muniti di rubinetti, per far scolare, alla fine dell'esperienza, l'acqua condensata nel recipiente  $b$ ; l'aumento di peso di quest'ultimo dà il peso  $P$  del vapore condensato. Le sfere sono collegate dai tubi  $c, c', p$  e  $m$  con il manometro a mercurio  $nn$  e il bulbo  $R$ , contenente aria compressa. Questo bulbo è circondato da acqua e comunica in  $f$  con una pompa premente. La pompa  $A$  serve a far rifluire del mercurio nel manometro. Facendo variare la pressione  $p$ , che è la stessa in tutte le parti dello strumento, cioè nella caldaia e nei calorimetri, la temperatura di ebollizione può variare entro ampi limiti. Si vede che  $p$  è uguale alla tensione del vapore saturo. La costruzione della cassa di distribuzione  $r$  si comprende con l'aiuto delle figure 184 e 185; la prima è uno spaccato per un piano perpendicolare al piano della figura 183, la seconda uno spaccato lungo un piano parallelo. Il vapore passa dal tubo  $o$ , posto dietro  $r$  in figura 183, e circondato dal tubo  $mn$  contenente pure vapore, ciò che riduce le possibilità di condensazione del vapore in  $o$ . Da questo tubo il vapore raggiunge una cassa cilindrica chiusa (sulla fig. 185, l'orifizio di entrata è indicato tratteggiato), che contiene una campana  $e$  aperta in basso; questa è dotata di un'apertura circolare ( $c$  in fig. 184) ed è inserita in un cono dove può ruotare come un rubinetto: a questo cono, culminano le estremità dei tubi  $c$ , che collegano la cassa di distribuzione ai calorimetri.



Ruotando il rubinetto usando una maniglia (fig. 183), si può mettere la sua cavità interna in comunicazione con uno dei calorimetri o interrompere l'arrivo del vapore in questi ultimi. L'acqua, che si è formata prima dell'introduzione del vapore nel calorimetro, scorre nel recipiente  $C$ , collegato tramite il tubo  $m'$  con le altre parti del sistema. Il largo tubo  $T$ , percorso da una corrente continua di acqua fredda, serve a raffreddare il tubo  $m'$ , nel quale può penetrare del vapore all'inizio dell'esperienza, prima della messa in comunicazione della cassa di distribuzione con uno dei calorimetri. La temperatura del vapore nella caldaia  $V$  è determinata per mezzo di numerosi termometri; questi si trovano in tubi di ferro, inseriti nel coperchio della caldaia  $V$ .

Reganult ha determinato, nelle sue esperienze, il calore totale di vaporizzazione  $\lambda$ , cioè la somma

$$\lambda = q + \rho = \int_0^t C dt + \rho \quad (11.14)$$

di 38 misure della grandezza  $\lambda$  per  $t = 100^\circ$  hanno dato in media

$$\lambda_{100} = 636,67 \quad (11.15)$$

essendo i valori estremi 635,6 e 638,4.

Sostituendo la pompa premente, che serviva a comprimere l'aria nel bulbo  $R$  (fig. 183) con una pompa aspirante, Regnault ha potuto diminuire la pressione fino a 171  $mm$ . In generale,

nelle sue esperienze, la pressione  $p$  variava da 170,91 mm a 10354,84 mm e la temperatura di ebollizione da 63,02° a 194,4°.

I risultati delle esperienze di Regnault sull'acqua sono riuniti nella tabella seguente:

| Pressione $p$ | Temperatura $t^\circ$ | Calore totale di vaporizzazione $\lambda$ | Calore latente di vaporizzazione<br>$\rho = \lambda - q = \lambda - t$ |
|---------------|-----------------------|---|--|
| 170,91        | 63,02                 | 625,5                                     | 562,5  |
| 369,80        | 81,03                 | 628,8                                     | 547,8  |
| 760,00        | 100,00                | 636,7                                     | 536,7  |
| 1448,17       | 119,35                | 642,3                                     | 523,0  |
| 2285,26       | 134,4                 | 649,0                                     | 514,6  |
| 3042,51       | 144,3                 | 649,7                                     | 505,4  |
| 3883,14       | 153,5                 | 650,1                                     | 496,6  |
| 4643,15       | 160,3                 | 653,1                                     | 492,8  |
| 6127,67       | 171,6                 | 655,5                                     | 483,9  |
| 8056,49       | 183,5                 | 662,6                                     | 479,3  |
| 10354,84      | 194,4                 | 665,4                                     | 471,1  |

I valori dell'ultima colonna sono calcolati supponendo che  $C = 1$  per l'acqua e pertanto  $q = t$ . Regnault ha dato per la grandezza  $\lambda$  la seguente formula empirica

$$\lambda = 606,5 + 0,305t \quad (11.16)$$

Essa fornisce per  $t = 0^\circ$  e  $t = 100^\circ$  i valori rispettivi  $\lambda_0 = 606,5$  e  $\lambda_{100} = 637,0$  e dimostra l'inesattezza della legge di Watt, che ammetteva per l'acqua  $\lambda = cost$ , cioè la sua indipendenza da  $t$ . Poniamo  $C = 1$  e quindi  $q = t$ , otteniamo, per il calore latente di vaporizzazione dell'acqua  $\rho = \lambda - t$

$$\rho = 606,5 - 0,695t \quad (11.17)$$

per  $t = 0^\circ$  e  $t = 100^\circ$ , si ha rispettivamente  $\rho_0 = 606,5$  e

$$\rho_{100} = 537,0 \quad (11.18)$$

Regnault ha preso per  $q$  l'espressione più esatta

$$q = t + 0,00002t^2 + 0,0000003t^3$$

che dà

$$\rho = 606,5 - 0,695t - 0,00002t^2 - 0,0000003t^3 \quad (11.19)$$

Secondo questa formula, si ha  $\rho_{100} = 536,50$ ,  $\rho_{150} = 500,788$  e  $\rho_{200} = 464,300$ . Più la temperatura dell'acqua è elevata, più il calore latente di vaporizzazione è piccolo.

Per poter distinguere il calore latente interno  $\rho_i$  dal calore latente esterno  $\rho_c$ , bisogna conoscere il volume specifico  $\sigma$  del vapore saturo, poiché si può porre  $\rho_c = A p \sigma$ . Vedremo, nel paragrafo seguente, come si possa calcolare  $\sigma$ , e, nel prossimo Capitolo, studieremo i metodi impiegati per determinare sperimentalmente questa grandezza.

Si ha per l'acqua, secondo Zeuner

$$\rho_c = 31,10 + 0,096t - 0,00002t^2 + 0,0000003t^3 \quad (11.20)$$

Clausius ha preso le seguenti formule più semplici:

$$\begin{cases} \rho = 607 - 0,708t \\ \rho_c = 31,6 + 0,083t \end{cases} \quad (11.21)$$

L'espressione di  $\rho_c$  conferma quanto detto in precedenza riguardo all'aumento iniziale di questa grandezza, al crescere della temperatura.

Si ottiene, per il calore latente interno o calore vero di vaporizzazione

$$\rho_i = 575,4 - 0,791t \quad (11.22)$$

Zeuner ha predisposto tabelle, per tutta una serie di grandezze che si riferiscono alla vaporizzazione; prenderemo da queste tabelle i seguenti valori numerici per l'acqua:

| $t$ | $T = t + 273$ | $p \text{ mm}$ | $dp/dt$ | $\lambda$ | $\rho$ | $\rho_c$ | $\rho_i$ |
|-----|---------------|----------------|---------|-----------|--------|----------|----------|
| -20 | 253°          | 0,927          | 0,0769  | 600,40    | 620,39 | 29,57    | 590,82   |
| -10 | 263           | 2,093          | 0,1611  | 603,45    | 613,45 | 30,30    | 583,15   |
| 0   | 273           | 4,600          | 0,329   | 606,50    | 606,50 | 31,07    | 575,43   |
| 25  | 298           | 25,55          | 1,402   | 614,12    | 589,11 | 33,20    | 555,91   |
| 50  | 323           | 91,98          | 4,580   | 621,75    | 571,66 | 35,54    | 536,12   |
| 75  | 348           | 288,5          | 12,10   | 629,37    | 554,14 | 37,96    | 516,18   |
| 100 | 373           | 760,0          | 27,19   | 637,00    | 536,50 | 40,20    | 496,30   |
| 125 | 398           | 1743,9         | 53,79   | 644,62    | 518,73 | 42,25    | 476,48   |
| 150 | 423           | 3581,2         | 96,17   | 652,25    | 500,79 | 44,09    | 456,70   |
| 175 | 448           | 6717,4         | 158,32  | 659,87    | 482,65 | 45,71    | 436,94   |
| 200 | 473           | 11689,0        | 243,44  | 667,50    | 464,30 | 47,13    | 417,17   |

Le ultime due colonne, che indicano quanto calore è speso, nella vaporizzazione, per il lavoro esterno ( $\rho_c$ ) e quanto per il lavoro interno ( $\rho_i$ ), presentano un interesse particolare. La grandezza  $\rho_c$  aumenta con la temperatura, mentre  $\rho_i$  diminuisce al crescere di  $t$ . A una data temperatura, si ha  $\rho_i = 0$ ; se si ammette che la formula (19) è pienamente esatta, si ottiene  $\rho_i = 0$  per  $t = 727,5^\circ$ .

La formula (14) data da Regnault per  $\lambda$  è stata sottoposta parecchie volte a una critica approfondita. Così, Herwig ha mostrato che per  $t < 50^\circ$ , essa dà certamente valori troppo bassi. Winkelmann ha trovato che i numeri risultanti dalle esperienze di Regnault portano a una formula più complessa del tipo  $\lambda = A + Bt + Ct^2 + Dt^3$ ; Wüllner ha utilizzato una formula a tre termini e ha ottenuto

$$\begin{cases} \lambda = 589 + 0,6003t - 0,001246t^2 \\ \rho = 589 - 0,3997t - 0,001246t^2 \end{cases} \quad (11.23)$$

per  $t = 0^\circ$ , si ha  $\lambda_0 = \rho_0 = 589$ , mentre la formula di Regnault dà 606,5; la differenza è assai importante. Dieterici ha cercato di determinare la grandezza  $\rho_0$  direttamente, impiegando il calorimetro a ghiaccio di Bunsen e vaporizzando lentamente l'acqua, nel contenitore interno, a una pressione di 3 mm; Dieterici ha ottenuto, come media di quattro serie di osservazioni

$$\rho_0 = 596,73$$

Mediante ricerche di Dieterici (1905) sul calorimetro di Bunsen e sull'equivalente meccanico del calore, A. W. Smith (1907) ha calcolato il valore

$$\rho_0 = 2497,9 \text{ joule}$$

Svendsson ha trovato con lo stesso metodo  $\rho_0 = 599,92$ .

Regnault ha trovato sperimentalmente  $\rho_{100} = 536,7$ ; Berthelot ha ottenuto quasi lo stesso numero. Loughlinine, il cui strumento sarà descritto dopo, ha trovato, per  $\lambda$  al punto di ebollizione,



il valore 537, che differisce pure molto poco da quello di Regnault. Herker (1896) ha trovato  $\rho_{100} = 540,0$ , ma egli stesso stima che il valore determinato da Regnault meriti più credito.

Griffiths (1895) ha ottenuto  $\rho = 572,60$  a  $40,15^\circ$  e  $\rho = 578,70$  a  $30^\circ$ . Riunendo i suoi numeri ai risultati delle osservazioni di Regnault e di Dieterici, è giunto alla formula

$$\rho = 596,63 - 0,6010t \quad (11.24)$$

Buchwaldt ha fornito una formula molto complicato per  $\rho$ .

Starkweather (1899) ha dedotto dalle osservazioni di Regnault due formule, una applicabile al di sopra di  $100^\circ$ :

$$\lambda = 603,2 + 0,356t - 0,00021t^2$$

e l'altra al di sotto di  $100^\circ$

$$\lambda = 598,9 + 0,442t - 0,00064t^2$$

essendo la caloria a  $15^\circ$  presa come l'unità.

Ames (1900) ha riunito tutte le misure di  $\rho$  per l'acqua e riferito i risultati alla caloria media (tra  $0^\circ$  e  $100^\circ$ ); stima che i valori più sicuri sono i seguenti:

| Osservatore | Temperatura   | $\rho$ |
|-------------|---------------|--------|
| Dieterici   | $0^\circ$     | 602,7  |
| Griffiths   | $30^\circ$    | 579,25 |
| Griffiths   | $40,15^\circ$ | 573,15 |
| Reganult    | $99,88^\circ$ | 536,67 |

Misure eccellenti sono state recentemente effettuate da Henning (1906-1909) e da A. W. Smith (1907).

Nel suo primo lavoro, Henning (1906) ha determinato il calore di vaporizzazione dell'acqua tra  $30^\circ$  e  $100^\circ$ . L'acqua in ebollizione si trovava in un recipiente di rame, dal quale il vapore era portato con un tubo in un recipiente di condensazione. L'ebollizione era mantenuta da una corrente elettrica; si misurava l'energia elettrica spesa così come il peso della quantità di acqua vaporizzata e condensata. Henning ha ottenuto, come risultato, la formula seguente, valida tra  $30^\circ$  e  $100^\circ$ ,

$$\rho = 94,210 (365 - t)^{0,71249}$$

in calorie a  $15^\circ$ . Nel suo secondo lavoro, Henning (1909) ha determinato il calore di vaporizzazione  $\rho$  dell'acqua tra  $100^\circ$  e  $180^\circ$ , essendo la pressione nello strumento innalzata fino a  $10 \text{ atm}$ . I risultati delle sue ricerche sono indicati nella tabella seguente:

| $t$            | $\rho$ | $t$            | $\rho$ |
|----------------|--------|----------------|--------|
| $30,12^\circ$  | 579,0  | $102,34^\circ$ | 536,93 |
| $49,14^\circ$  | 569,55 | $120,79^\circ$ | 525,32 |
| $64,85^\circ$  | 559,47 | $140,97^\circ$ | 509,60 |
| $77,34^\circ$  | 552,47 | $160,56^\circ$ | 495,95 |
| $89,29^\circ$  | 545,76 | $180,72^\circ$ | 481,99 |
| $100,59^\circ$ | 538,25 |                |        |

Mediante una formula di interpolazione, Henning ha calcolato  $\rho$  per  $30^\circ$ ,  $40^\circ$ , ecc. fino a  $180^\circ$ . Diamo soltanto alcuni dei suoi valori

|                |            |            |            |             |             |             |             |             |
|----------------|------------|------------|------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| $t = 30^\circ$ | $50^\circ$ | $70^\circ$ | $90^\circ$ | $100^\circ$ | $120^\circ$ | $140^\circ$ | $160^\circ$ | $180^\circ$ |
| $\rho = 579,3$ | 568,5      | 557,1      | 545,0      | 538,7       | 525,3       | 510,9       | 496,6       | 482,2       |

A. W. Smith (1907) ha impiegato un metodo particolare: attraverso l'acqua, la cui temperatura era mantenuta costante con un conduttore elettrico riscaldato, si faceva passare una corrente di aria secca, che cedeva poi il vapore formato in due recipienti contenenti acido solforico concentrato. La quantità di calore era misurata dall'energia elettrica spesa. Le esperienze sono state svolte con temperature comprese tra  $14^{\circ}$  e  $40^{\circ}$ ; esse hanno dato in joule

$$\rho = 2502,5 - 2,43t$$

o in calorie medie

$$\rho = 597,44 - 0,580t$$

Il calore latente di vaporizzazione di liquidi diversi dall'acqua sono stati determinati da molti fisici.

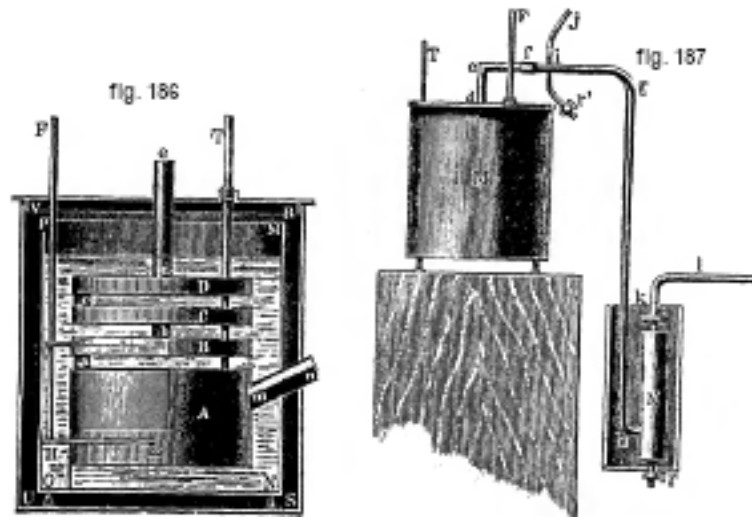
Regnault ha utilizzato per le sue misure diversi metodi. Per trovare  $\rho$  alla temperatura di ebollizione a pressione atmosferica normale, impiegava uno strumento relativamente semplice, che richiama quello di Brix. Wirtz fissava un piccolo recipiente, contenente il liquido da studiare, a un filo immerso in una camera di un calorimetro a vapore, e confrontava le quantità d'acqua condensate, quando il recipiente era riempito con il liquido e quando era vuoto. La differenza dava la quantità di calore latente del vapore d'acqua, che era speso per la vaporizzazione del liquido. Schiff ha misurato la grandezza  $\rho$ , per molti liquidi organici, con il metodo di Brix. Chappuis e Mathias hanno misurato  $\rho$  per i gas liquefatti; torneremo sui loro lavori.

Person ha determinato  $\rho$  per lo zolfo e il mercurio; ha ottenuto per lo zolfo  $\rho = 362$  ( $t = 589^{\circ}$ ), per il mercurio  $\rho = 62$  ( $t = 623^{\circ}$ ). Andrews ha trovato per il bromo, con il metodo di Brix,  $\rho = 45,6$  ( $t = 331^{\circ}$ ). Berthelot ha pure determinato la grandezza  $\rho$  per diverse sostanze (acido azotico, acido acetico, ecc.) utilizzando il suo strumento (fig. 181).

Ramsay ha proposto un metodo significativo di confronto dei valori di  $\rho$ , per liquidi diversi alla loro temperatura di ebollizione; si fa passare una stessa corrente elettrica in fili di platino rispettivamente immersi in diversi liquidi, che sono portati a ebollizione. La perdita di peso di ogni recipiente determina la quantità di liquido vaporizzata e il calore assorbito si calcola facilmente, quando si conosce l'intensità della corrente e le resistenze rispettive dei fili. Per dedurre dai valori relativi i valori assoluti, Ramsay e Miss Marshall hanno usato valori di  $\rho$  determinati su loro richiesta da Griffiths, per la benzene; quest'ultimo ha trovato che si può prendere, tra  $20^{\circ}$  e  $50^{\circ}$ ,  $\rho = 107,5 - 0,158t$  (in calorie riferite a  $15^{\circ}$ ). Si ottiene, per il punto di ebollizione ( $80,2^{\circ}$ )  $\rho = 94,37$ .

Svendsson si è servito del calorimetro a ghiaccio di Bunsen, nella misura del valore di  $\rho$  per diversi liquidi a  $0^{\circ}$ .

Torniamo ora alle ricerche che Regnault ha fatto allo scopo di determinare le variazioni del calore latente di vaporizzazione  $\rho$  di diversi liquidi in funzione della temperatura; Regnault si è servito di uno strumento analogo a quello in fig. 179, quando la temperatura di ebollizione è innalzato o si deve determinare  $\rho$  per pressioni superiori a quella atmosferica. Per basse pressioni, così come per i liquidi bollenti a una temperatura relativamente bassa, Regnault ha impiegato il secondo dei due metodi in precedenza indicati. Il suo strumento è rappresentato nelle figure 186 e 187. Nella prima è raffigurato il calorimetro, all'interno del quale si trova il recipiente A contenente il liquido che si vaporizza. Il tubo  $mn$ , che è chiuso da un tappo durante l'esperienza, serve ad introdurre il liquido. Le casse piane B, C, D sono divise da tramezzi a spirale, formanti canali che comunicano tra loro e con il recipiente A, per mezzo di corti tubi  $a, b, c$ ; il tubo  $de$  è collegato alle altre parti dello strumento; T è il termometro, FHJL l'agitatore. Il tubo  $de$  è collegato al recipiente N (fig. 187), che si trova in una miscela refrigerante e comunica tramite il tubo  $kl$  con un grande serbatoio, in cui l'area può essere rarefatta al livello voluto con una pompa. Il tubo  $r'ij$  è connesso a un manometro.



Sia  $c$  la capacità termica del calorimetro,  $t_1, t_2$  le temperature iniziale e finale; la quantità di calore deduta dal calorimetro è allora  $c(t_1 - t_2) + R$ , dove  $R$  è il calore perso per irraggiamento. Sia inoltre  $P$  il peso iniziale del liquido,  $P'$  il peso del liquido rimasto nel calorimetro dopo l'esperienza e  $t$  la temperatura di ebollizione, alla quale il liquido inizia a raffreddarsi. Il calore totale speso durante l'esperienza è quindi  $c(t_1 - t_2) + R + C(P - P')(t_1 - t)$ , dove  $C$  è la capacità termica media del liquido tra  $t^\circ$  e  $t_1^\circ$ . A spese di questo calore si è vaporizzata in primo luogo la quantità di liquido  $P - P'$ , impiegando il calore  $(P - P')\rho$ ; in secondo luogo, il liquido rimanente alla fine dell'esperienza si è scaldato fino a  $t_2^\circ$ , ciò che richiede la quantità di calore  $P'C'(t_1 - t_2)$ , dove  $C'$  è il calore specifico medio tra  $t^\circ$  e  $t_2^\circ$ ; in terzo luogo, il vapore formato a  $t^\circ$ , nel passaggio attraverso i tubi all'interno del calorimetro, si è scaldato fino alla temperatura di quest'ultimo, che si può prendere uguale a  $\frac{t_1+t_2}{2}$ ; esso ha assorbito la quantità di calore  $\gamma(P - P')\left(\frac{t_1+t_2}{2} - t\right)$  dove  $\gamma$  indica il calore specifico del vapore. Si ottiene così l'equazione

$$c(t_1 - t_2) + R + C(P - P')(t_1 - t) = \rho(P - P') + P'C'(t_2 - t) + \gamma(P - P')\left(\frac{t_1+t_2}{2} - t\right) \quad (11.25)$$

che serve alla determinazione di  $\rho$ ; se tutto il liquido si è vaporizzato ( $P' = 0$ ), si ha, per  $\lambda = \rho + Ct$

$$\lambda = \frac{c(t_1 + t_2) + R}{P} + Ct_1 - \gamma\left(\frac{t_1 + t_2}{2} - t\right) \quad (11.26)$$

Regnault ha studiato il solfuro di carbonio, la benzene, l'etere, l'acetone ( $C^3H^6O$ ), il cloroformio e il cloruro di carbonio ( $CCl^4$ ). Ha trovato per  $\lambda$  le formule seguenti:

|                     |   |
|---------------------|---|
| Solfuro di carbonio | $\lambda = 90,0 + 0,14601t - 0,0004123t^2$  |
| Etere               | $\lambda = 94,0 + 0,45000t - 0,00055556t^2$ |
| Acetone             | $\lambda = 140,5 + 0,36644t - 0,000516t^2$  |
| Cloroformio         | $\lambda = 67,0 + 0,1375t$                  |
| Cloruro di carbonio | $\lambda = 52,0 + 0,14625t - 0,000172t^2$   |
| benzene             | $\lambda = 109,0 + 0,2443t - 0,0001315t^2$  |

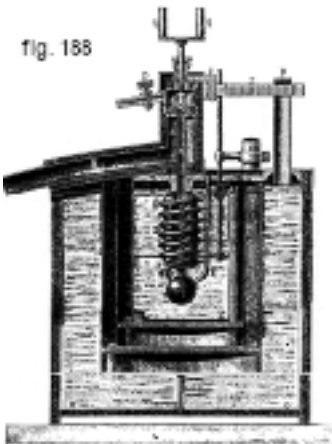
Eliminando  $Ct$ , dove  $C$  è il calore specifico medio del liquido tra  $0^\circ$  e  $t^\circ$ , Regnault ha ottenuto, per il calore latente di vaporizzazione  $\rho$ :

|                     |  |
|---------------------|--|
| Solfuro di carbonio | $\rho = 90,0 - 0,08922t - 0,0004938t^2$    |
| Etere               | $\rho = 94,0 - 0,07901t - 0,0008514t^2$    |
| Acetone             | $\rho = 140,5 - 0,13999t - 0,0009125t^2$   |
| Cloroformio         | $\lambda = 67,0 - 0,09485t - 0,0000507t^2$ |
| Cloruro di carbonio | $\rho = 52,0 - 0,05173t - 0,0003626t^2$    |
| benzene             | $\rho = 109,0 - 0,1335t - 0,0008515t^2$    |

Zeuner ha calcolato, per le prime cinque sostanze, il calore latente esterno  $\rho_c$ , e pure quello interno  $\rho_i$ , mediante le formule che saranno indicate nel Capitolo seguente. Prenderemo solo alcuni valori dalle sue tabelle

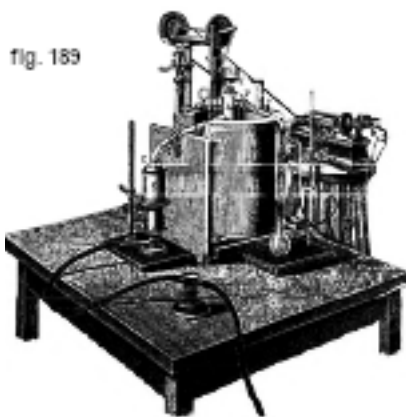
| Solfuro di carbonio |        |        |          |          | Cloroformio |        |          |          |
|---------------------|--------|--------|----------|----------|-------------|--------|----------|----------|
| $t$                 | $p$    | $\rho$ | $\rho_c$ | $\rho_i$ | $p$         | $\rho$ | $\rho_c$ | $\rho_i$ |
| 0°                  | 127,9  | 90,0   | 7,21     | 82,8     | 59,72       | 67,1   | 4,53     | 62,6     |
| 50                  | 857,1  | 85,3   | 8,24     | 76,1     | 535,1       | 62,1   | 5,38     | 56,7     |
| 100                 | 3320,0 | 76,1   | 8,81     | 67,3     | 2429,0      | 57,0   | 5,98     | 51,0     |
| 150                 | 9090,0 | 65,5   | 8,89     | 56,0     | 7280,0      | 51,7   | 6,51     | 45,2     |
| Etere               |        |        |          |          | Acetone     |        |          |          |
| 0°                  | 184,4  | 94,0   | 7,52     | 86,5     | 63,33       | 140,5  | 8,65     | 132,8    |
| 50                  | 1265,0 | 87,9   | 8,48     | 79,4     | 608,8       | 131,2  | 11,32    | 119,9    |
| 100                 | 4953,0 | 77,6   | 8,93     | 68,7     | 2796,0      | 117,4  | 12,15    | 105,2    |
| 120                 | 7719,0 | 72,3   | 8,66     | 63,6     | 4552,0      | 110,6  | 12,28    | 98,3     |
| 150                 | —      | —      | —        | —        | 7007,0      | 103,0  | 12,30    | 90,6     |

Si vede pure che  $\rho_c$  aumenta e  $\rho_i$  diminuisce in tutti i casi (salvo per l'etere), quando la temperatura cresce.



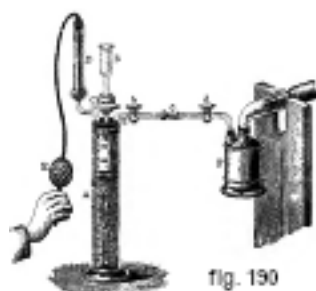
W. M. Loiguinine si è servito, nella misura di  $\lambda$  per diversi liquidi, dello strumento rappresentato in figura 188. Il vapore del liquido penetra dal tubo BB in una camera AA, dove sboccano i tubi  $p$  e  $cc$ ; il tubo  $cc$ , che porta al condensatore D, si apre e si chiude facilmente, sollevando o abbassando il coperchio  $d$ ; la vite e le levette  $qq$  servono a tale manovra. All’inizio dell’esperienza, il tubo  $cc$  è chiuso,  $p$  aperto e il vapore giunge da  $p$  nel recipiente. Quando tutte le parti dello strumento hanno assunto una temperatura costante, il tubo  $p$  è chiuso e quello  $cc$  aperto. Il vapore passa nel tubo prismatico S a sezione esagonale; il vapore non condensato passa per la serpentina  $gg$ , che collega l’estremità superiore del tubo D alla sfera cava  $i$ ; quest’ultima non comunica direttamente con il tubo D. Infine, il tubo KK stabilisce la comunicazione tra la sfera  $i$  e l’aria esterna;  $nn$  è l’agitatore.

Nel calorimetro è immerso un termometro, che non è riprodotto in figura. La disposizione generale di tutte le parti dello strumento è data in figura 189. Si vedono qui i tubi B, A e  $p$ , le levette  $qq$  e il termometro  $t$ . L’agitatore è mosso da un piccolo motore elettrico. Il calorimetro poggia su piedi in ebanite, all’interno di un recipiente in rame, la cui parete interna è argentata; questo recipiente si trova all’interno di un recipiente protettore riempito di acqua (sistema di Berthelot). Il liquido studiato bolle nel contenitore  $a$ ; lo schermo in legno T protegge lo strumento contro un riscaldamento del contenitore  $a$ .



La figura 190 dove il recipiente è indicato dalla lettera F, illustra il metodo di travaso in F di una quantità determinata di liquido, che attira fortemente l'umidità dell'aria e tuttavia deve essere studiato anidro; tali sono, ad esempio, alcuni alcool. Il liquido è introdotto da BC nel recipiente graduato A. Il tubo *aa* discende quasi fino al fondo del recipiente A; è munito di un rubinetto *b* e di un cono *c*. Quando il recipiente F e il tubo con il rubinetto *d* sono stati accuratamente essiccati, questo tubo è introdotto nel cono *c*, i rubinetti *b* e *d* sono aperti e si fa allora passare la quantità necessaria di liquido da A in F, mediante la peretta in gomma E; il tubo D è riempito di cloruro di calcio.

Con questo strumento, Louguinine ha potuto compiere misure molto precise. Ha trovato per l'acqua  $\lambda = 636,19$  a  $100,02^\circ$ , risultato molto vicino a quello di Regnault; per la benzene priva d'acqua, ha trovato  $\rho = 92,91$  e Schiff  $\rho = 93,40$ .



Andrews, Berthelot, Jahn, Liebetanz, Neesen e altri ancora si sono occupati della misura del calore latente di vaporizzazione di diversi liquidi.

Il calore latente di vaporizzazione dei gas liquefatti è stato determinato da Favre e Silbermann (1853), Regnault (1871), Favre (1874), Mathias e Cailletet, Chappuis (1888), Mathias (1890), Behn (1900), Alt (1904, 1906), Estreicher (1904), Shearer (1905), Tenner e Richmyer (1905), e Dewar (1905).

Regnault ha determinato  $\rho$  con molta cura per  $CO^2$ ,  $AzH^3$ ,  $C^2HCl$ ,  $CH^3Cl$ ,  $SO^2$ ,  $SH^2$  e l'etere metilico. I risultati per la  $CO^2$  erano già pubblicati nel 1870 nelle sue *Expériences* ecc.; ma, nella sede di Parigi, i suoi strumenti e i risultati delle sue osservazioni furono eliminati e questi ultimi sono stati ricostituiti solo dopo che per  $AzH^3$  e  $C^2H^5Cl$ , per mezzo delle note salvate; i risultati relativi a  $SO^2$ ,  $SH^2$ ,  $CH^3Cl$  e l'etere metilico sono andati definitivamente persi. Regnault ha trovato per la  $CO^2$  a  $0^\circ$ ,  $\rho = 55,64$ ; per  $AzH^3$  a  $7,8^\circ$ ,  $\rho = 294,21$  e per il cloruro di etile  $C^2H^5Cl$  a  $20,08^\circ$ ,  $\rho = 87,73$ .

Favre ha ottenuto  $\rho = 142,2$  per la  $CO^2$  ( $-78^\circ$ ),  $\rho = 101,0$  per  $Az^2O$  ( $-89^\circ$ ) e  $\rho = 88,2$  per  $SO^3$  ( $-10^\circ$ ).

Mathias ha impiegato un metodo molto ingegnoso: introdusse il recipiente, contenente il gas liquefatto, in un calorimetro, la cui acqua era mantenuta a temperatura costante dall'acido

solforico che cadeva goccia a goccia, mentre il liquido vaporizzava lentamente. Lo sviluppo di calore nella miscela di acqua e acido solforico, studiata preventivamente, permetteva di calcolare  $\rho$ . Mathias ha trovato  $\rho = 56,47$  per  $CO^2$  ( $0^\circ$ ),  $\rho = 52,3$  per  $Az^2O$  ( $10^\circ$ ) e  $\rho = 91,87$  per  $SO^2$  ( $0^\circ$ ); ha effettuato le misure per la  $CO^2$  fino a un intorno della temperatura critica. Torneremo su questo lavoro nel § 5.

Chappuis ha ottenuto i valori numerici seguenti, relativi alla vaporizzazione a  $0^\circ$ :

$$\begin{array}{cccc} CO^2 & SO^2 & CH^2Cl & C^2Az^2 \\ \rho = 56,25 & 91,7 & 96,9 & 103,0 \end{array}$$

Behn ha trovato  $\rho = 50,8$  per l'aria liquida,  $\rho = 142,4$  per la  $CO^2$  ( $-78^\circ$ ).

Alt (1904) ha determinato  $\rho$ , per l'ossigeno liquido, tra  $-183,0^\circ$  e  $-201,5^\circ$ , e per l'azoto liquido tra  $-196,5^\circ$  e  $-210,0^\circ$ . I valori estremi di  $\rho$  sono stati per l'ossigeno

$$\begin{array}{cc} -183,0^\circ & -201,5^\circ \\ \rho = 52,09 & 59,10 \end{array}$$

La funzione  $\rho = f(t)$  è rappresentata da una linea a curvatura molto accentuata. La funzione appare essere lineare per l'azoto; si ha allora

$$\rho = 1,073 - 0,2428t$$

e i valori estremi sono

$$\begin{array}{cc} -1953,5^\circ & -210,0^\circ \\ \rho = 48,78 & 52,06 \end{array}$$

In un grande lavoro ulteriore, Alt (1905) ha nuovamente misurato  $\rho$  per l'ossigeno tra  $-182,98^\circ$  e  $-205^\circ$ , e per l'azoto tra  $-195,55^\circ$  e  $-2210^\circ$ . Il valore di  $\rho$  è variato, tra queste temperature, da 50,92 a 55,52 per l'ossigeno e da 47,65 a 51,61 per l'azoto. La dipendenza tra  $\rho$  e la temperatura si traduce con le formule lineari:

$$\begin{array}{ll} \text{Ossigeno} & \rho = 60,67 - 0,2080T \\ \text{Azoto} & \rho = 68,85 - 0,2736T \end{array}$$

dove  $T = 273,04 + t$  è la temperatura assoluta. Alla temperatura di ebollizione normale (760 mm), si ottiene

$$\begin{array}{ll} \text{Ossigeno} & -182,93^\circ \quad \rho = 50,92 \\ \text{Azoto} & -195,55^\circ \quad \rho = 47,65 \end{array}$$

Shearer(1902) aveva già in precedenza determinato  $\rho$  per l'aria, con il metodo elettrico descritto prima. Per l'aria, che contiene il 21,8% di ossigeno, aveva ottenuto  $\rho = 44,2$ , per il 56% di ossigeno  $\rho = 50,57$  e per il 72%  $\rho = 51,7$ . Più tardi (1903), ha trovato per l'ossigeno puro  $\rho = 61$ , per l'azoto puro  $\rho = 49,73$  e per l'aria con il 48% di ossigeno  $\rho = 50,6$  con il 90%  $\rho = 59,0$ .

Tenner e Richtmyer hanno ripetuto le misure di Shearer con il suo dispositivo e hanno ottenuto, per l'aria contenente dal 20 al 96% di ossigeno, valori di  $\rho$  all'incirca costanti, che hanno dato in media  $\rho \simeq 51$ ; con il 97,6% di ossigeno, hanno trovato  $\rho = 54,1$ .

Estreicher (1904) ha ottenuto per l'ossigeno  $\rho = 57,8$  e per l'anidride solforosa  $\rho = 95,9$ .

Infine Dewar (1905) ha misurato  $\rho$  per  $O^2, Az^2, H^2$  immergendo un pezzo di piombo nel liquido e misurando la quantità vaporizzata; ha ottenuto

|                |       |          |
|----------------|-------|----------|
| Ossigeno       | Azoto | Idrogeno |
| $\rho = 51,15$ | 50,4  | 123,1    |

Kourbatow (1902) ha misurato il calore di vaporizzazione del mercurio. Ha trovato alla temperatura di ebollizione, a pressione atmosferica normale, vale a dire a circa  $358^\circ$ ,

$$\rho = 67,8$$

Person (1843) aveva ottenuto  $\rho = 62$ .

Techener (1904) ha fatto un interessante tentativo per seguire il calore di vaporizzazione dell'etere etilico fino in prossimità della temperatura critica.

Molti autori hanno cercato di stabilire una relazione tra il calore latente di vaporizzazione e le altre grandezze fisiche relative alla sostanza considerata.

Nel 1818, in un lavoro stampato nel 1823, Despretz ha enunciato la legge che il calore di vaporizzazione  $\rho$  è inversamente proporzionale alla densità  $\delta$  del vapore alla temperatura di ebollizione. Secondo Ure (1819), si ha  $\rho\delta + t = \text{cost}$ , dove  $t$  è la temperatura di ebollizione. Person (1843) è stato il primo a notare che i valori di  $\rho$  e  $t$  aumentano o diminuiscono contemporaneamente per liquidi diversi. Successivamente (1846), modificò questa legge nel modo seguente: a una stessa pressione, i valori di  $\rho$  sono uguali, se i volumi rispettivi  $\sigma$  del vapore sono uguali; a un valore maggiore di  $\sigma$  corrisponde anche un valore più grande di  $\rho$ . Tutte queste leggi si sono rivelate imprecise, se verificate più da vicino.

Pictet (1876) e Trouton (1884) hanno scoperto la relazione molto importante che segue: *il calore latente molecolare di ebollizione a una pressione data  $p$  è, per sostanze differenti, proporzionale alla temperatura assoluta di ebollizione*. Se  $m$  è il peso molecolare e  $T$  la temperatura di ebollizione, si ha, secondo Pictet e Trouton, per  $\rho$  dato

$$\frac{m\rho}{T} = k \quad (11.27)$$

essendo  $k$  un valore circa lo stesso per sostanze differenti, che oscilla tra 20 e 221 alla temperatura normale di ebollizione, cioè per  $p = 1 \text{ atm}$ . La legge espressa dalla (24) porta oggi il nome di regola di Trouton, benché risalga a Pictet.

Le misure di Wirtz, Schiff, Chappuis, Kourbatow e altri hanno confermato questa regola; in particolare, Schiff ha trovato, per tutta una serie di sostanze, valori di  $k$ , che variano tra 19,8 e 21,0. Ma vi sono numerose eccezioni. Così, per l'acqua  $k = 25,9$ , per l'alcool etilico  $k = 24,0$ , per l'alcool metilico  $k = 25,4$ . Per il bromo, si ha  $k = 21,5$ , per lo zolfo  $k = 19,6$ , per il mercurio  $k = 20$ ; a  $0^\circ$ , si ottiene per  $SO^2$ ,  $k = 22,3$ , per il cianogeno 22,0 e per la  $CO^2$  soltanto 12,6; alla temperatura di ebollizione ( $-78,2^\circ$ ), il valore di  $k$  per la  $CO^2$  sarebbe probabilmente 24. A temperature differenti, si ottengono, per una stessa sostanza, valori di  $k$  differenti.

Louguinine ha trovato che  $k$  è un numero quasi costante per gli alcool della serie dei corpi grassi: è uguale a circa 26; per gli eteri della serie dei corpi grassi e per gli idrocarburi aromatici,  $k$  si avvicina da 20 a 21; ma, per gli acidi grassi, scende fino a 13. Pagliani, Ostwald, Linebarger, van Aubel, Brown e altri si sono pure occupati di questa questione.

Kourbatow (1902-1903), che ha molto studiato la regola di Trouton, ha fornito un elenco di 74 sostanze che soddisfano a tale regola e per le quali  $k$  è vicino a 21; ma ha pure esaminato le eccezioni, che sono numerose, e ha mostrato che esse si spiegano con la dissociazione o la polimerizzazione delle molecole del vapore. Ha trovato per il mercurio  $k = 21,5$ , per l'anilina  $k = 22,3$ .

Parleremo nel prossimo paragrafo e nel Capitolo XIII del significato teorico della regola di Trouton.

Bakker (1895) ha dato l'espressione seguente:

$$\frac{\mu\rho}{T} = R + \frac{27}{64} \frac{R^2 T_k^2}{p_k v T} \quad (11.28)$$

dove  $R$  indica la costante dei gas,  $T_k$  la temperatura critica,  $p_k$  la pressione critica,  $v$  il volume del liquido alla temperatura  $T$ .

Batschinski ha dedotto dall'equazione dei gas di Clausius l'espressione

$$\frac{\mu\rho}{T} = 2 + 6,5 \frac{T_k^2}{T^2} \frac{1}{\frac{v}{v_k} + 0,44} \quad (11.29)$$

dove  $T_k$  e  $v_k$  indicano rispettivamente la temperatura e il volume critici. Vedremo che si può porre, per la maggior parte delle sostanze al punto ordinario di ebollizione,  $T : T_k = 2/3$  e  $v : v_k = 0,37$ : ciò dà

$$\frac{\mu\rho}{T} = 20,1$$

cioè un numero vicino a quello di Trouton.

Linebarger ha trovato che, quando la pressione  $p$  varia, si ha, per diverse sostanze,

$$\frac{\mu\rho}{T} + 2 \log p = k'$$

dove  $k'$  è una costante vicina al numero 40; ma Kourbatow (1902) ha mostrato che, per ragioni teoriche, la formula di Linebarger non è ammissibile, e che la grandezza  $k'$  varia dal 10 al 15%, a pressioni diverse, per il cloroformio, l'etere etilico e  $CCl^2$ .

Nernst (1906) ha sostituito la formula di Trouton con le due seguenti:

$$\frac{m\rho}{T} = 9,5 \log T - 0,007T$$

$$\frac{m\rho}{T} = 8,5 \log T$$

che danno entrambe buoni risultati. Bingham (1906) ha trovato che la formula più semplice

$$\frac{m\rho}{T} = 17 + 0,011T$$

si conforma meglio alle osservazioni.

Ricorderemo ancora una serie di altre formule, che stabiliscono una dipendenza tra il calore di vaporizzazione  $\lambda$  e di altre grandezze fisiche.

De Heen (1883) ha stabilito la formula

$$C - c = 1,33\alpha\rho$$

dove  $C$  è la capacità termica del liquido,  $c$  quella del gas e  $\alpha$  il coefficiente di dilatazione del liquido. Nadiejdinic (1884) ha dato la formula

$$\frac{cp}{\rho} = \text{cost}$$

$c$  è la capacità termica del liquido e  $p$  la pressione, alla quale avviene la vaporizzazione. Tumlriz (1892) ha trovato la relazione

$$\rho = 184,36 \frac{k}{d} (1 + \alpha t)$$

dove  $k = c_p : c_v$  e dove  $d$  è la densità del gas;  $\alpha$  è il coefficiente di dilatazione del gas.

Mills (1902-1906) è partito dall'ipotesi che l'azione reciproca delle molecole avviene secondo la legge di Newton ed è indipendente dalla temperatura; è giunto alla formula

$$\rho_i = C \left( \sqrt[3]{D} - \sqrt[3]{d} \right)$$



nella quale  $C$  è una costante,  $D$  è la densità del liquido e  $d$  quella del gas. In una lunga serie di lavori, ha verificato questa formula per differenti liquidi.

Abbiamo indicato in precedenza la formula (10-32) di Forcard, dove  $\rho_i$  indica il calore di vaporizzazione.

Findlay (1902) ha stabilito un'interessante formula. Supponiamo  $\rho_1$  e  $T_1$  relativi a una sostanza qualunque,  $\rho_2, T_2$  a un'altra, essendo  $T_1, T_2$  scelte in modo che la pressione  $p$  del vapore sia la stessa per le due sostanze; si ha allora, con una grande approssimazione

$$\rho_1 = \rho_2 T_2^x$$

dove  $x$  è una costante; la proporzione  $\rho_1 : \rho_2 = T_1^x : T_2^x$ , che contiene due costanti  $x, y$ , dà valori ancora più esatti.

Secondo Obach,  $\rho$  è proporzionale alla costante dielettrica della sostanza considerata; ma, le ricerche di van Aubel hanno smentito tale ipotesi.

Vedremo, nel Capitolo seguente, che la tensione di un vapore saturo dipende dalla forma della superficie del liquido. Houllevigue ha trovato che il calore latente di vaporizzazione dipende pure dalla forma di questa superficie; ha dato, per il caso di una superficie convessa (quella del mercurio, ad esempio, in un tubo capillare), la formula seguente:

$$\rho' = \rho - \frac{2\alpha}{Er\delta} \text{dove}$$

$\rho'$  indica il calore latente di vaporizzazione sulla superficie convessa,  $\rho$  sulla superficie piana avente lo stesso contorno;  $\alpha$  è la costante di capillarità,  $\delta$  la densità del liquido,  $E$  l'equivalente meccanico del calore,  $r$  il raggio della superficie del liquido.

Fontaine (1897) ha mostrato che  $\rho$  assume un valore più grande di  $\rho'$ , quando la superficie del liquido è elettrizzata; si ha

$$\rho' = \rho + \frac{2\pi k^2}{E(\Delta - \delta)} \quad (11.30)$$

dove  $k$  rappresenta la densità superficiale della carica elettrica,  $\Delta$  e  $\delta$  le rispettive densità del liquido e del vapore,  $E$  l'equivalente meccanico del calore.

Nel volume I, § 5, abbiamo indicato una formula data da Stefan

$$\rho = (K - p) v \quad (11.31)$$

dove  $K$  è la pressione alla superficie del liquido, per una superficie piana,  $p$  la pressione del vapore saturo e  $v$  il volume specifico del liquido.

Nuove relazioni molto interessanti sono state scoperte da Tammann (1909). Indicheremo solo alcune di esse. Sia  $a^2$  la costante capillare o la coesione specifica del liquido in  $mm^2$  e  $\alpha$  la tensione superficiale in  $dyne : cm$ . Ciò posto, si ha per i liquidi non associati

$$\frac{\rho}{a^2} = 17,9 \quad (11.32)$$

Per i liquidi associati, il membro di sinistra è inferiore a 17,9. Dalla combinazione della (24,g) con la formula di Trouton, si ottiene la formula (4,a). La (24,g) è valida entro i limiti di temperatura di  $34^\circ$ , per l'etere  $C^2H^5O$  e di  $235^\circ$  per l'inetolo  $C^6H^4.C^3H^7 (OCH^3)$ ; ma se si prendono altri limiti di temperatura, si ha la formula

$$\frac{\rho}{a^2} = \frac{46,0}{\log T} \quad (11.33)$$

che è valida da  $-196^\circ$  (azoto) a  $235^\circ$  (inetolo). Basandosi sulla formula

$$\alpha = \frac{9,81a^2d}{2}$$

dove  $d$  è la densità del liquido, si ottiene, per mezzo della (24,g)

$$\frac{m\rho}{v\alpha} = 3,64 \quad (11.34)$$

essendo  $m$  il peso molecolare e  $v$  il volume molecolare.

La costruzione di macchine per fabbricare il ghiaccio, come quelle di Carré, Harrison, ecc. si basa sul raffreddamento di liquidi che vaporizzano e su quello dei corpi che circondano questi liquidi. Non descriveremo tali macchine; sottolineeremo soltanto che, in alcune di esse, il ghiaccio è formato con l'acqua stessa che vaporizza; in altre, il raffreddamento è prodotto dalla vaporizzazione dell'etere, dell'ammoniaca liquida, ecc.

## 5. Applicazione dei principi della Termodinamica al fenomeno della vaporizzazione dei liquidi

Nel Capitolo precedente, abbiamo introdotto tre formule (10-14), (10-15) e (10-16), che si riferiscono in un modo generale al passaggio di una sostanza da uno stato (solido o liquido) a un altro (liquido o gassoso) o viceversa, e le abbiamo applicate ai fenomeni di fusione e di solidificazione. Queste formule, che riproduciamo nuovamente,

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + C - c = A(\sigma - s) \frac{\partial p}{\partial t} \quad (11.35)$$

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + C - c = \frac{\rho}{T} \quad (11.36)$$

$$\rho = AT(\sigma - s) \frac{\partial p}{\partial t} \quad (11.37)$$

devono pure essere applicate ai fenomeni della vaporizzazione di liquidi e della liquefazione dei gas. Indichiamo dapprima quale è in quest'ultimo caso il significato e quale è la caratteristica delle grandezze che entrano in queste formule.

Abbiamo l'unità di peso della sostanza, che si compone del peso  $1 - \mu$  del liquido e del peso  $\mu$  del vapore saturo al di sopra di quest'ultimo;  $t$  o  $T = t + 273$  è la temperatura,  $p$  la pressione o la tensione del vapore,  $A$  l'equivalente termico del lavoro. Prendiamo  $t$  e  $\mu$  come valori indipendenti, che determinano lo stato del sistema di liquido e vapore. Abbiamo  $p = f(t)$ , cioè la pressione dipende solo dalla temperatura; la derivata di questa funzione di  $t$  entra nella (25). La grandezza  $\rho$  è il calore latente di vaporizzazione, che dipende da  $t$ , di modo che scriveremo  $\rho = \varphi(t)$ ;  $\rho$  si compone di due parti

$$\rho = \varphi(t) = \rho_c + \rho_i \quad (11.38)$$

Le grandezze  $s$  e  $\sigma$  sono rispettivamente i volumi specifici del liquido e del vapore saturo; la grandezza  $s$  è sempre molto piccola rispetto a  $\sigma$ , di modo che la si può trascurare nelle formule (25,a,b,c,); la grandezza  $\sigma$  è una funzione decrescente della temperatura  $t$ , poiché più  $t$  è grande, più il vapore saturo è denso, e quindi più il volume dell'unità di peso del vapore è piccola. Per maggiore chiarezza, diamo i valori che assume  $\sigma$  per il vapore acqueo, essendo il volume occupato da 1 kg di vapore espresso in  $m^3$ .

| $t$         | $\sigma$ | $t$         | $\sigma$ | $t$         | $\sigma$ |
|-------------|----------|-------------|----------|-------------|----------|
| $-20^\circ$ | 994,8    | $60^\circ$  | 12,5     | $125^\circ$ | 0,7556   |
| $0^\circ$   | 310,7    | $75^\circ$  | 4,103    | $150^\circ$ | 0,3839   |
| $25^\circ$  | 43,97    | $100^\circ$ | 1,650    | $200^\circ$ | 0,1257   |

Il volume specifico  $s$  dell'acqua differisce molto poco di 0,001, ciò che mostra la possibilità di trascurare questa grandezza rispetto a  $\sigma$ .

$C$  e  $c$  sono i calori specifici rispettivi del liquido e del vapore per  $\mu$  costante, e potrebbero essere pertanto più precisamente indicati con  $C_\mu$  e  $c_\mu$ . Le due formule (10-17,a) e (10-17b), danno le relazioni che legano queste grandezze e i calori specifici  $C_\mu$  e  $c_\mu$  a pressione costante. Le condizioni alle quali si trovano assorbite le quantità di calore  $C$  e  $c$  sono le seguenti: la temperatura  $t$  del sistema sale da  $1^\circ$ , ma la quantità di vapore rimane invariata; pertanto, il vapore, che era saturo a  $t^\circ$ , si deve cambiare in vapore saturo a  $(t+1)^\circ$  e, nello stesso tempo, il suo volume  $\mu\sigma$  deve diminuire, la sua pressione  $p$  aumentare. Così, l'assorbimento dei calori  $C$  e  $c$  deve essere accompagnato da un aumento della pressione esterna e da una compressione del vapore, cioè da una produzione di lavoro da forze esterne. Come risultato di questo lavoro, appare una certa quantità di calore  $q$ , per unità di peso di vapore, e il calore si libera nel vapore. Al calore  $q$ , bisogna ancora aggiungere il calore  $c$ , perché l'unità di peso intera del vapore trova posto nel volume ridotto e nello stato di saturazione. Per trasformare così l'unità di peso del vapore saturo a  $t^\circ$  in vapore saturo a  $(t+1)^\circ$ , bisogna produrre una compressione del volume iniziale  $\sigma$  nel volume minore  $\sigma'$ , il calore  $q$  che si libera nello stesso tempo, e bisogna poi aggiungere ancora il calore  $c$ , che si chiama *calore specifico del vapore saturo*, sottintendendo le parole *e rimanendo saturo*. Se non esercitasse alcuna compressione, ogni afflusso di calore trasformerebbe il calore saturo in vapore non saturo; si avrebbe allora un caso di riscaldamento diverso, in condizioni differenti, per esempio con  $v = \text{cost}$  o  $p = \text{cost}$ , ma non con  $\mu = \text{cost}$ , che è proprio la condizione imposta.

Per quanto riguarda la quantità  $c$ , occorre distinguere tre casi. È evidentemente indifferente che la compressione del vapore, che è accompagnata del rilascio di calore  $q$ , si effettua contemporaneamente all'apporto di calore  $c$ , o prima o anche dopo questo. Supponiamo di eseguire prima la compressione del vapore e quindi aggiungere la quantità di calore mancante  $c$ . Tre casi sono allora di nuovo possibili.

1. La compressione del vapore saturo del volume  $\sigma$  nel volume  $\sigma'$  produce la condensazione di una parte del vapore; la quantità di calore  $q$  è insufficiente a riscaldare il vapore di  $1^\circ$ ; la temperatura di questo è, per il volume  $\sigma'$ , uguale a  $t + \tau$ , essendo  $\tau$  una frazione reale. È necessario aggiungere il calore  $c$ , affinché l'unità di peso della sostanza si trasformi in vapore, saturando lo spazio  $\sigma'$  alla temperatura  $(t+1)^\circ$ . In questo caso,  $c$  è una quantità positiva.

2. La compressione del vapore può innalzare la temperatura di quest'ultimo esattamente di  $1^\circ$ ; la sola compressione è quindi sufficiente perché il vapore che satura lo spazio  $\sigma$  alla temperatura  $t^\circ$  si trasformi in vapore, che satura lo spazio più piccolo  $\sigma'$  alla temperatura  $(t+1)^\circ$ . In questo caso nessun apporto di calore è necessario, cioè  $c = 0$ .

3. La compressione del vapore ha liberato una quantità di calore  $q$  così considerevole, che la temperatura del vapore nel volume  $\sigma'$  è superiore a  $(t+1)^\circ$ . In questo caso, il vapore non satura il volume  $\sigma'$ , esso è surriscaldato. Bisogna quindi togliere una certa quantità di calore, per raffreddare il vapore fino a  $(t+1)^\circ$ , cioè per renderlo di nuovo saturo. La grandezza  $c$  è allora negativa.

Da quanto detto, risulta che il calore specifico del vapore saturo è una grandezza che presenta un grande interesse; essa può essere negativa, e vedremo nel Capitolo successivo, che un tale caso si manifesta effettivamente e che, ad esempio, per il vapore acqueo, la grandezza  $c$  possiede un valore negativo molto grande. Vedremo inoltre che il segno del calore specifico  $c$  dipende dall'azione della pressione sul vapore saturo. Formuleremo ancora una volta questa dipendenza, supponendo che il segno della grandezza  $c$  sia dato.

*Quando il calore specifico  $c$  del vapore saturo è  $> 0$ , questo vapore si condensa parzialmente, quando lo si comprime, ma rimane saturo dilatandosi.*

*Quando  $c = 0$ , il vapore saturo rimane tale, nella compressione e nella dilatazione.*

Quando  $c < 0$ , il vapore saturo non resta tale o è surriscaldato nella compressione; esso si condensa parzialmente dilatandosi.

Ben inteso, la compressione e la dilatazione devono produrre senza guadagno non perde calore, cioè adiabaticamente.

La grandezza  $c$  è una funzione della temperatura e, come vedremo, una funzione crescente; la indicheremo con

$$c = \omega(t) \quad (11.39)$$

Nello studio dei vapori saturi, abbiamo in tutto quattro funzioni della temperatura:  $p = f(t)$ ,  $\rho = \varphi(t)$ ,  $\sigma = \psi(t)$  e  $c = \omega(t)$ , che sono legati tra loro dalle equazioni (25,a,b,c).

$C$  indica il calore specifico del liquido per  $\mu = \text{cost}$ , cioè per una pressione  $p$  variabile. Ma, come nella pratica le variazioni della pressione non possono essere molto grandi e siccome il calore specifico dei corpi allo stato liquido varia molto poco con la pressione, si può ammettere che  $C$  è il calore specifico del liquido a pressione costante, cioè il calore specifico tabulare ordinario.

Dopo aver studiato la caratteristica delle grandezze che entrano nelle formule (25,a,b,c), nel caso in cui esse si riferiscono al liquido e al vapore saturo, trarremo qualche conclusione da queste formule. Abbiamo, per il volume  $v$  del liquido e del vapore, si veda (10-6),

$$v = (1 - \mu)\varepsilon + \mu\sigma = s + \mu(\sigma - s) \quad (11.40)$$

La quantità di calore  $dQ$  corrispondente alle variazioni  $dt$  e  $d\mu$  di  $t$  e  $\mu$  è,

$$dQ = [C + \mu(c - C)]dt + \rho d\mu \quad (11.41)$$

Ne abbiamo dedotto la formula

$$dQ = Cdt + Td\left(\frac{\mu\rho}{T}\right) \quad (11.42)$$

Abbiamo chiamato calore totale di vaporizzazione la grandezza

$$\lambda = \int_0^t Cdt + \rho \quad (11.43)$$

si ha quindi

$$\frac{\partial \lambda}{\partial t} = C + \frac{\partial \rho}{\partial t} \quad (11.44)$$

Se si porta questo valore nella (25,b), si ha

$$c = \frac{\partial \lambda}{\partial t} - \frac{\rho}{T} \quad (11.45)$$

Abbiamo che  $\rho$  è una funzione decrescente della temperatura; supponiamo che  $\rho$  sia una funzione lineare della forma

$$\rho = a - bt \quad (11.46)$$

la (25,b) dà allora

$$c = C + \frac{\partial \rho}{\partial t} - \frac{\rho}{T} = C - b - \frac{a - bt}{273 + t} \quad (11.47)$$

ciò che mostra chiaramente che  $c$  cresce con la temperatura;  $\rho$  differisce poco effettivamente da una funzione lineare e, per una espressione della forma  $\rho = a - bt - gt^2$ , l'influenza del terzo termine sul risultato è piccola.

Nella (25,c), trascuriamo la grandezza  $s$  rispetto a  $\sigma$  e consideriamo una grammo-molecola di sostanza, cioè  $m$  grammi; si ottiene per il calore latente molecolare

$$m\rho = ATm\sigma \frac{\partial p}{\partial t} = ATv \frac{\partial p}{\partial t}$$

dove  $v$  è il volume di una grammo-molecola di vapore. Supponendo, in prima approssimazione, che il vapore saturo segua la legge di Boyle, si ha  $pv = RT$ , e si ottiene la formula approssimata:

$$m\rho = RAT^2 \frac{\log p}{\partial t} \quad (11.48)$$

Consideriamo ora i calori latenti di vaporizzazione esterna e interna  $\rho_c$  e  $\rho_i$ . Abbiamo

$$\rho_c = Ap(\sigma - s) \quad (11.49)$$

trascurando di nuovo la grandezza  $s$ , prendendo una grammo-molecola della sostanza e supponendo applicabile la legge di Boyle, otteniamo

$$m\rho_c = RAT \quad (11.50)$$

Questa uguaglianza mostra che il calore latente molecolare esterno di vaporizzazione è circa lo stesso, a una temperatura data, per tutti i liquidi; esso è proporzionale alla temperatura assoluta alla quale avviene la vaporizzazione.

Abbiamo, per il calore latente interno di vaporizzazione,  $\rho_i = \rho - \rho_c$ ; portando nella (25,c) e (36,a), si ha

$$\rho_i = A(\sigma - s) \left( T \frac{\partial p}{\partial t} - p \right)$$

o

$$\rho_i = A(\sigma - s) T^2 \frac{\partial \left( \frac{p}{T} \right)}{\partial t} \quad (11.51)$$

Si può ancora stabilire per  $\rho_i$  un'espressione importante, di cui si è servito Hertz, come vedremo nel Capitolo seguente, per la determinazione della forma della funzione  $p = f(t)$ . Essa si riferisce al caso di un vapore che non è molto denso e le cui proprietà differiscono poco da quelle dei gas perfetti. Supponiamo che la quantità di energia del vapore dipenda solo dalla temperatura di quest'ultimo, ma non dal suo volume, cioè dal suo stato di saturazione. Sia  $C$  il calore specifico del liquido,  $c_v$  quello del vapore a volume costante. Trasformiamo un chilogrammo di liquido a  $0^\circ$  in vapore alla temperatura  $t''$ , vaporizzando il liquido una prima volta a  $t''$ , una seconda volta alla temperatura  $t' < t''$  e scaldando poi il vapore a volume costante (senza lavoro esterno) da  $t'$  a  $t''$ . Indichiamo rispettivamente, in questi due casi, i calori latenti interni con  $\rho_i'$  e  $\rho_i''$ . I volumi di vapore sono differenti in questi due modi di vaporizzazione, ma la quantità di energia è la stessa. Se ne deduce l'uguaglianza delle quantità di calore guadagnate:

$$Ct'' + \rho_i'' = Ct' + \rho_i' + c_v(t'' - t')$$

da cui

$$\rho_i'' = \rho_i' - (C - c_v)(t'' - t')$$

Poniamo  $t' = 0$ ,  $t'' = t$ ,  $\rho_i'' = \rho_i$  e  $\rho_i' = a$ ; si ottiene

$$\rho_i = a - (C - c_v)t \quad (11.52)$$

Questa formula mostra che, per un aumento di temperatura di  $1^\circ$ , il calore latente interno di vaporizzazione diminuisce di una quantità uguale alla differenza tra il calore specifico del liquido

e quello del vapore a volume costante. Questa formula non è applicabile ai vapori densi, poiché la loro energia potenziale non può essere trascurata.

Dieterici (1908) ha pubblicato uno studio molto interessante sulla grandezza  $\rho_i$ . In precedenza, Voigt, partendo da considerazioni molto generali, aveva già introdotto la formula

$$\rho_i = cRT \log \frac{\sigma}{s} \quad (11.53)$$

dove  $R$  è la costante dei gas e  $c > 1$  un fattore; ma, i precedenti risultati di misura, di cui disponeva, si trovavano in contraddizione con questa formula (39). Dieterici si è servito dapprima dei lavori sull'isopentano  $C^5H^{12}$ , pubblicati nell'intervallo da Young (1899), Come unità di pressione, Dieterici ha preso  $1 \text{ mmHg} = 1,3596 \text{ g/cm}^3$  e, come unità di calore, la piccola caloria; in questo caso,  $R$  è uguale a 0,02742 per un grammo di isopentano. Si è rilevato allora che la formula (39) è significativamente soddisfatta; tra  $t = 10^\circ$  e  $t = 187,8^\circ$ ,  $c$  oscilla tra 1,695 e 1,708; il valore medio è  $c = 1,7$ . Richter (1908), su consiglio di Dieterici, ha calcolato la grandezza  $c$  per altre sostanze e ha trovato che, per l'etere etilico, la benzene,  $CO^2$ ,  $SO^2$ ,  $H^2O$ , pertanto per sostanze molto diverse dal punto di vista chimico, la (39) è pure soddisfatta. Per l'etere etilico,  $c$  oscilla tra 1,710 e 1,745; il valore medio è 1,73. Per la benzene, si ha  $c = 1,71$ . Per la  $CO^2$ ,  $c$  oscilla nell'intervallo da  $-25^\circ$  a  $+30^\circ$ , tra 1,698 e 1,731, con un valore medio di 1,717. Per  $SO^2$ , le osservazioni esistenti non sono così precise: di conseguenza  $c$  oscilla tra 1,642 e 1,789, da  $t = 0^\circ$  a  $t = 156^\circ$ ; il valore medio è 1,73. Per l'acqua,  $c$  aumenta da 1,62 a 1,67, quando  $t$  cresce da  $100^\circ$  a  $170^\circ$ ; tra  $170^\circ$  e  $270^\circ$ , il valore medio è 1,707. Non c'è quindi dubbio che la (39), non solo è soddisfatta da sostanze molto diverse, ma anche che  $c$  possiede per queste sostanze quasi lo stesso valore di circa 1,72. Dieterici ha ottenuto teoricamente il valore  $c = 1,73$ , partendo da certe proprietà delle sostanze alla temperatura critica.

Trouton ha fornito una regola secondo la quale  $m\rho/T$  ha lo stesso valore per tutte le sostanze, a una data pressione  $p$ . De Heen e quasi nello stesso tempo Sir W. Ramsay e Young hanno dedotto dalle loro misure un'altra relazione; hanno trovato che, a una stessa pressione  $p$  dei vapori saturi, si ha approssimativamente per tutte le sostanze

$$T \frac{\partial p}{\partial t} = \text{cost} \quad (11.54)$$

La formula (36) mostra che la regola di Trouton e la (39,a) sono legate tra loro. Basta scrivere la (36) nella forma

$$\frac{m\rho}{T} = \frac{RA}{\rho} T \frac{\partial p}{\partial t} \quad (11.55)$$

per ottenere questo risultato. Le equazioni (39,a) e (25,c) danno  $\frac{\rho}{\sigma-s} = \text{cost}$ ; se si trascura  $s$ , si ottiene

$$\frac{\rho}{\sigma} = \text{cost} \quad (11.56)$$

Ponendo  $v = \sigma\mu$  e  $p\mu = RT$ , si ritrova evidentemente la regola di Trouton. La relazione (39,c) mostra che, per formare l'unità di volume di vapore saturo a una pressione data, serve la stessa quantità di calore latente per tutte le sostanze. Torneremo nuovamente nel Capitolo XIII, §8, sulla regola di Trouton.

Weinstein (*Thermodynamik und Kinetik der Körper*, Braunschweig, 1901, T. I, pag. 456) ha dedotto dalla regola di Trouton una conseguenza interessante. Si ha evidentemente

$$\frac{\rho}{T} = S_2 - S_1$$

dove  $S_2, S_1$  indicano rispettivamente le entropie dell'unità di peso di vapore e di liquido. La regola di Trouton dà

$$m(S_2 - S_1) = \text{cost} \quad (11.57)$$

cioè, la variazione dell'entropia molecolare, nella vaporizzazione, è una stessa quantità per tutte le sostanze, a una pressione data  $p$ ; per  $p = 1 \text{ atm}$ , questa costante è circa uguale a 21.

L'energia dell'unità di peso di un sistema di liquido e vapore, che contiene  $\mu$  unità di vapore saturo, si ottiene immaginando che si riscaldi dapprima l'unità di peso del liquido, a pressione costante  $p$  della temperatura iniziale  $t_0^\circ$  fino a  $t^\circ$  e che la si vaporizzi poi parzialmente, rimanendo  $p$  e  $t$  costanti. Si ha allora evidentemente, si veda (37)

$$U = U_0 + \int_{t_0}^t C dt + \mu \rho_i = U_0 + \int_{t_0}^t C dt + \mu A T^2 (\sigma - s) \frac{\partial \left( \frac{p}{T} \right)}{\partial t} \quad (11.58)$$

dove  $U_0$  è l'energia del liquido alla temperatura  $t_0^\circ$ .

Abbiamo per l'entropia  $S$ , dalla (31),

$$dS = \frac{dQ}{T} = \frac{C}{T} dt + d \left( \frac{\mu \rho}{T} \right) \quad (11.59)$$

Se ne deduce

$$S = S_0 + \int_{t_0}^t C dt + \frac{\mu \rho}{T} \quad (11.60)$$

essendo  $S_0$  l'entropia dell'unità di peso del liquido alla temperatura  $t_0^\circ$ . Se si considera  $C$  come una grandezza costante, si ottiene

$$S = S_0 + C \log \frac{T}{T_0} + \frac{\mu \rho}{T} \quad (11.61)$$

Marchis (1905) ha studiato graficamente la dipendenza tra l'entropia  $S$  e la pressione, prendendo per variabili indipendenti  $S$  e  $T$ . Ha ottenuto in particolare un risultato interessante, quando  $c$ , considerato come funzione di  $T$ , cambia di segno.

Considereremo ora diversi cambiamenti di stato del sistema liquido-vapore in esame per determinare la quantità di calore  $Q$ , così come il lavoro  $r$ , corrispondenti a tali trasformazioni.

I. CAMBIAMENTI ISOTERMI,  $t = \text{cost.}$  - La quantità di vapore cresce da  $\mu_1$  a  $\mu_2$ ; la pressione  $p$  è costante. Si ha quindi

$$\begin{cases} Q &= \rho (\mu_2 - \mu_1) \\ r &= p (\mu_2 - \mu_1) (\sigma - s) \end{cases}$$

II. QUANTITÀ DI VAPORE COSTANTE,  $\mu = \text{cost.}$  - Il liquido e il vapore sono riscaldati da  $t_1$  a  $t_2$ . Risulta chiaramente da quanto detto che il riscaldamento deve essere accompagnato da un certo lavoro  $r$  compiuto da forze esterne. Per  $\mu = \text{cost.}$ , abbiamo, dalla (30),

$$dQ = C dt + \mu \frac{d\rho}{dt} - \frac{\mu \rho}{T} dt$$

da cui

$$Q = C (t_2 - t_1) + \mu (\rho_2 - \rho_1) - \mu \int_{t_1}^{t_2} \frac{\rho}{T} dt \quad (11.62)$$

dove  $\rho_1$  e  $\rho_2$  sono i rispettivi valori della grandezza  $\rho$  alle temperature  $t_1$  e  $t_2$ . Il lavoro  $r$  delle forze esterne è

$$r = \int_{t_1}^{t_2} p dv$$

Integrando per parti, si ottiene

$$r = |pv|_{t_1}^{t_2} - \int_{t_1}^{t_2} v dp$$

Siano  $p_1, v_1$  e  $p_2, v_2$  le pressioni e i volumi rispettivi alle temperature  $t_1$  e  $t_2$ ; il primo termine è uguale a  $p_2 v_2 - p_1 v_1$ . Introduciamo nel secondo termine l'espressione  $v = s + \mu(\sigma - s)$ , si veda la (28); si ha

$$r = p_2 v_2 - p_1 v_1 - s \int_{t_1}^{t_2} \frac{\partial p}{\partial t} dt - \mu \int_{t_1}^{t_2} (\sigma - s) \frac{\partial p}{\partial t} dt$$

Ma la (25,c) dà  $(\sigma - s) \frac{\partial p}{\partial t} dt = \frac{\rho}{AT} = \frac{E\rho}{T}$ , dove  $E$  indica l'equivalente meccanico del calore; il primo integrale è uguale a  $p_2 - p_1$  per cui alla fine

$$r = p_2 v_2 - p_1 v_1 - s(p_2 - p_1) - E\mu \int_{t_1}^{t_2} \frac{\rho}{T} dt \quad (11.63)$$

Entra quindi, nella (43,a) e (43,b) uno stesso integrale. Nel caso particolare in cui  $\rho$  è della forma

$$\rho = \rho_0 - at \quad (11.64)$$

questo integrale è

$$\int_{t_1}^{t_2} \frac{\rho_0 - at}{273 + t} dt = -a(t_2 - t_1) + (\rho_0 + 273a) \log \frac{T_2}{T_1} \quad (11.65)$$

III. CAMBIAMENTO DI STATO ADIABATICO DEL SISTEMA LIQUIDO-VAPORE  $dQ = 0$ . - Si tratta di trovare la relazione che lega  $\mu$  e  $t$  nelle trasformazioni adiabatiche, così come il lavoro  $r$  fornito dal vapore saturo. La (30) dà

$$C \frac{dT}{T} + d\left(\frac{\mu\rho}{T}\right) = 0 \quad (11.66)$$

da cui, considerando il calore specifico  $C$  del liquido come costante

$$C \log T + \frac{\mu\rho}{T} = cost \quad (11.67)$$

Questa equazione esprime la relazione tra la quantità  $\mu$  di vapore e la temperatura  $T$  nei cambiamenti di stati adiabatici del sistema. Per calcolare il lavoro, introduciamo l'espressione di  $v$  nell'identità

$$p dv = d(pv) - v dp$$

la formula (28) dà, considerando  $s = cost$ ,

$$p dv = d[p\mu(\sigma - s)] - \mu(\sigma - s) \frac{dp}{dt} dt$$

Come in precedenza, la (25,c) dà

$$p dv = d[p\mu(\sigma - s)] - \frac{\mu\rho E}{T} dT$$

Applicando all'ultimo termine del secondo membro l'identità

$$x dy = d(xy) - y dx$$



si ottiene

$$\frac{\mu\rho E}{T}dT = Ed(\mu\rho) - TEd\left(\frac{\mu\rho}{T}\right) = d(E\mu\rho) - Ecdt$$

Si ha quindi:

$$pdv = d[p\mu(\sigma - s) - E\mu\rho] - Ecdt$$

pertanto, il lavoro cercato è

$$r = \mu_2 [p_2 (\sigma_2 - s_2) - E\rho_2] - \mu_1 [p_1 (\sigma_1 - s_1) - E\rho_1] - Ec(T_2 - T_1) \quad (11.68)$$

Si ottiene la relazione tra il volume  $v$  della miscela e la temperatura  $T$ , nelle trasformazioni adiabatiche, portando il valore (25,c) di  $\rho/T$  nella (44,b) e sostituendo poi  $\mu(\sigma - s)$  con  $v - s$ , si veda la (28). Si ha

$$C \log T + A(v - s) \frac{\partial p}{\partial t} = cost \quad (11.69)$$

dove  $\frac{\partial p}{\partial t}$  è una funzione di  $t$  o  $T$ .

Le formule introdotte, così come molte altre che si ottengono ancora facilmente, portano a differenti equazioni particolari, quando si dà a una delle quattro funzioni  $p, \rho, \sigma, c$  una forma stabilita, per esempio quando si pone  $\rho = \rho_0 - at$ , o quando si prende per  $p$  una delle formule empiriche che incontreremo nel Capitolo seguente.

Mathias (1908) ha fatto uno studio teorico dettagliato della dilatazione adiabatica di un sistema liquido-vapore. Le formule (25,a,b,c), che forniscono due relazioni tra le quattro funzioni  $p, \rho, \sigma, c$ , devono essere poste alla base di tutte le ricerche teoriche. La prima contiene tutte le funzioni, la seconda le due funzioni  $\rho, c$ , la terza le tre funzioni  $p, \rho, c$ . È evidente che la (25,b) e la (25,c) possono servire alla misura di  $\sigma$  e  $c$ , quando  $p$  e  $\rho$  sono note; si ha

$$c = C + \frac{\partial p}{\partial t} - \frac{\rho}{T} \quad (11.70)$$

$$\sigma = s + \frac{\rho}{AT \frac{\partial p}{\partial t}} \quad (11.71)$$

Ricorderemo ancora che la (25,c) è detta formula di Clapeyron o di Clausius, o talvolta di Clapeyron-Clausius.

Abbiamo qui considerato il calore di vaporizzazione  $\rho$  di un liquido. Mathias (1905) ha introdotto un'altra grandezza  $\rho_0$ , che ha chiamato calore di vaporizzazione apparente e ne ha mostrato il significato. Abbiamo in precedenza presentato il metodo impiegato da Mathias per la misura di  $\rho$  per i gas liquefatti. Sia  $Q$  la quantità di calore, che è libera nel sistema di acqua e acido solforico che contiene il calorimetro e  $\pi$  la perdita di peso del recipiente, completamente riempito dal liquido all'inizio;  $\pi$  è di conseguenza il peso del gas che è sfuggito dal recipiente. Ma inoltre, si è formato ancora del vapore, che ha preso il posto del liquido vaporizzato nel recipiente. Il peso totale  $P$  del liquido vaporizzato è quindi

$$P = \pi \frac{\delta}{\delta - \delta'}$$

dove  $\delta = 1 : s$  e  $\delta' = 1 : \sigma$  sono le densità rispettive del liquido e del vapore. Ciò posto, si ha  $\rho = Q : P$ , cioè

$$\rho = \frac{Q}{\pi} \frac{\delta - \delta'}{\delta} \quad (11.72)$$

La grandezza

$$\rho_0 = \frac{Q}{\pi}$$

che è dato direttamente dalle misure, è ciò che Mathias chiama il calore di vaporizzazione apparente; si ha quindi

$$\rho_0 = \rho \frac{\delta}{\delta - \delta'} = \rho \frac{\sigma}{\sigma - s} \quad (11.73)$$

Dalla (25,c), si ha immediatamente

$$\rho_0 = AT\sigma \frac{\partial p}{\partial t} \quad (11.74)$$

per l'espressione del calore di vaporizzazione apparente. Alle temperature che sono molto lontane da quella critica,  $s$  è molto piccolo rispetto a  $\sigma$  e quindi  $\rho_0$  è quasi identico a  $\rho$ . Alla temperatura critica,  $\rho_0$  rimane finito e si ha

$$(\rho_0)_c = AT_c \sigma_v \left( \frac{\partial p}{\partial t} \right)$$

Per la  $CO_2$  ( $T_c = 273 + 31,35$ ), Mathias ha trovato con il calcolo

$$(\rho_0)_c = 25,26 \text{ calorie}$$

Mediante le sue esperienze dirette, Mathias ha ottenuto per  $\rho_0$  i valori seguenti:

|                  |               |               |               |                |               |
|------------------|---------------|---------------|---------------|----------------|---------------|
| $t = 6,65^\circ$ | $26,23^\circ$ | $30,59^\circ$ | $30,82^\circ$ | $30,968^\circ$ | $31,16^\circ$ |
| $\rho_0 = 59,2$  | $38,9$        | $30,9$        | $18,6$        | $19,8$         | $15,2$        |

Gli ultimi numeri sono particolarmente piccoli, poiché il numero calcolato per la temperatura critica di  $51,35^\circ$  è 25,26; Mathias ha fornito una spiegazione soddisfacente di questa circostanza.

## 6. Liquefazione dei gas

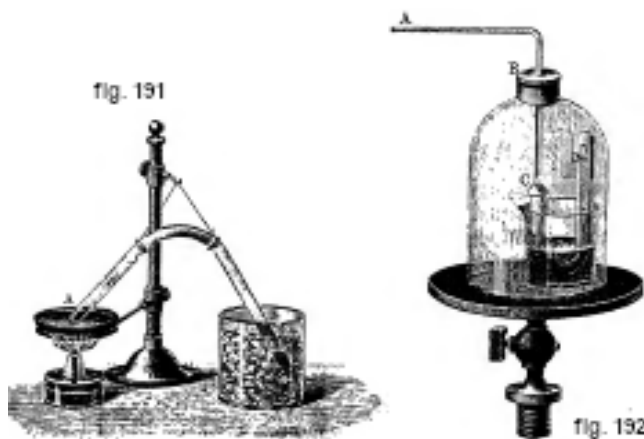
Abbiamo in precedenza indicato che si può considerare ogni gas alla temperatura ordinaria, come i vapori di liquidi bollenti a basse temperature, alla pressione atmosferica. Deve quindi essere possibile portare tutti i gas allo stato liquido, e infatti si è giunti attualmente (inizio del 1910) a liquefare tutti i gas conosciuti, anche a farli passare (unica eccezione l'elio) allo stato solido. Una condizione necessaria, per la liquefazione dei gas, è l'abbassamento della loro temperatura al di sotto della temperatura critica; benché tutti i dettagli relativi alla temperatura critica saranno esposti solo in seguito, indicheremo tuttavia questa temperatura per i diversi gas di cui parleremo.

Si troverà una esposizione storica della questione della liquefazione dei gas, negli scritti di Wirkner (1897), Hardin (1900), Shearer (1902), Travers (1905), Olszewski (1908) e altri.

Van Marum (1799) ha per primo liquefatto un gas, comprimendo  $AzH^3$  fino a  $6 \text{ atm}$ ; poi Morge e Clouet hanno liquefatto  $SO^2$  in un tubo raffreddato da una miscela di neve e di sale da cucina; dopo di loro, Fourcroy e Vauquelin, e più tardi, Guyton de Morveau hanno liquefatto  $AzH^3$  alla pressione atmosferica, impiegando una miscela di neve e cloruro di calcio. Ma, in tutte queste esperienze, non si aveva ancora la certezza completa che i gas impiegati fossero secchi e che non si fosse in presenza di una formazione di vapore acqueo. Northmore (1805) ha liquefatto  $HCl$ ,  $SO^2$  e anche sembra il cloro (prima di Faraday, pertanto).

Nel 1823, è apparsa la prima delle memorie classiche di Faraday sulla liquefazione dei gas: la seconda è stato poi da lui pubblicata solo nel 1845. Faraday ha impiegato due metodi per liquefare un gas. Nel primo, la liquefazione del gas avviene in un tubo chiuso, sotto l'azione della propria pressione. La disposizione delle diverse parti dello strumento è mostrata in figura 191; AB è un tubo di vetro spesso, nel quale è posta la sostanza A, che dà, quando la si scalda il gas da esaminare; l'estremità B è immersa in una miscela refrigerante. Faraday metteva in A dell'idrato

di cloro secco ( $Cl + 10H^2O$ ) e otteneva così in B del cloruro liquido. Ha liquefatto inoltre, con lo stesso metodo,  $SO^2$  (mettendo nel tubo  $H^2SO^4 + Hg$ ),  $H^2S$  (per mezzo di  $FeS + HCl$ ),  $CO^2$  (per mezzo di  $(AzH^4)^2CO^3 + H^2SO^4$ ),  $Az^2O$  (scaldando  $AzH^4AzO^3$ ),  $C^2Az^2$  (per mezzo di  $HgC^2Az^2$ ) e  $AzH^3$  (scaldando  $AgCl$  che ha assorbito  $AzH^3$ ). Nello stesso tempo Davy liquefaceva  $HCL$  (per mezzo di  $AzH^4Cl + H^2SO^4$ ). Poco dopo la pubblicazione del primo lavoro di Faraday, Bussy ha liquefatto  $SO^2$ ,  $Cl$ ,  $AzH^3$ ,  $C^2Az^2$  in grandi quantità.

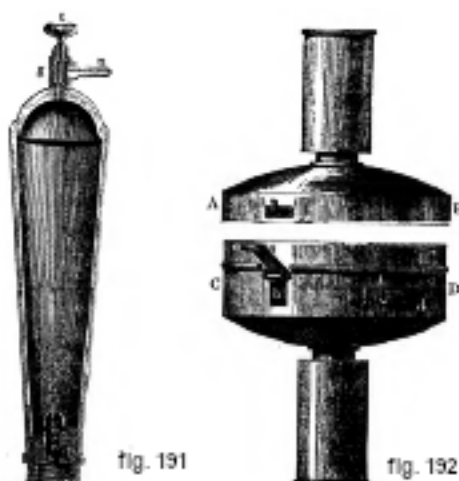


Egli ha trovato che il punto di ebollizione di  $SO^2$  liquido, alla pressione normale, è di  $-10^\circ$ ; con una vaporizzazione rapida di  $SO^2$  liquido, ha ottenuto la temperatura di  $-68^\circ$  e ha solidificato  $C^2Az^2$ .

I tentativi di Perkins (1823), Colladon (1828), Maugham (1838) e Aimé (1843) allo scopo di liquefare l'aria,  $H^2$ ,  $O^2$ ,  $Az^2$ ,  $C^2H^4$ ,  $CO$ ,  $AzO$  sono rimasti infruttuosi.

Nel 1845 è apparsa una nuova serie di osservazioni di Faraday. Il metodo che ha impiegato consiste nel comprimere il gas fino a  $40 atm$ , per mezzo di due pompe di compressione; il contenitore in vetro è posto orizzontalmente in una miscela refrigerante, oppure ci si serve di un serbatoio a gomito CD (fig., 192), nel quale si trova un piccolo manometro ad aria D. La parte inferiore del serbatoio, che è disposta verticalmente, è circondata da una miscela refrigerante, formata da  $CO^2$  solido e di etere. Per abbassare ancora di più la temperatura di questa miscela, Faraday ha reso più attiva la vaporizzazione, ponendo l'intero strumento sotto una campana di una macchina pneumatica, come mostrato in fig. 192; la temperatura è così scesa fino a  $-110^\circ$ . Egli è riuscito in questo modo a portare allo stato liquido e anche in parte allo stato solido  $C^2H^4$ ,  $PH^3$ ,  $SiFl^2$ ,  $BFl^2$ ,  $HI$ ,  $Az^2O$ ,  $HBr$ ,  $SH^2$ .

Fino al 1877, non si è riusciti a liquefare  $O^2$ ,  $Az^2$ ,  $H^2$ ,  $CH^4$  (metano),  $AzO$  (biossido di azoto) e  $CO$  (ossido di carbonio); questi sei gas erano detti gas permanenti. Natterer (1844), che aveva compiuto numerose ricerche sulla liquefazione dei gas ed era giunto fino a una pressione di  $1000 atm$ , non aveva tuttavia potuto liquefare questi gas, poiché non li raffreddava al di sotto della loro temperatura critica; ha ottenuto soltanto  $CO^2$ ,  $Az^2O$  liquidi in gradi quantità. Attualmente, certi gas sono liquefatti con processi industriali e venduti in recipienti metallici a pareti spesse. Thilorier ha costruito per primo un dispositivo per la produzione di  $CO^2$  liquida; Natterer ha poi introdotto una pompa più comoda in grado di offrire piena sicurezza e alcune sue varianti (Lenoir e Forster, Schultz, ecc.) sono tuttora in uso. Il serbatoio dello strumento di Natterer è rappresentato in fig. 193. Il gas è introdotto, per mezzo di una pompa di compressione, dall'apertura inferiore, che chiude una valvola tronco conica. Il tubo  $n$  e l'asta filettata  $t$  servono all'estrazione della miscela di  $CO^2$  liquida e gassosa. Facendo ruotare la testa  $t$  dell'asta, si apre o si chiude l'estremità superiore del canale, che mette in comunicazione la cavità interna del recipiente con una piccola camera dove sbocca il tubo  $n$ . Per ottenere  $CO^2$  solida, che assomiglia a neve, ci si serve di un recipiente metallico rappresentato in figura 194.



Questo contenitore è composto di due parti AB e CD che si possono facilmente riunire mediante due chiavistelli, uno dei quali *ab* è visibile in figura. I tubi *c, c'* servono a tenere il recipiente tra le mani; il fondo di questi tubi è forato con un grande numero di piccoli buchi, per l'uscita della  $CO^2$  gassosa. Nel tubo laterale *dd*, si inserisce l'estremità del tubo *n* (fig. 193). Quando si apre il recipiente, la  $CO^2$  liquida e gassosa si precipita all'interno del contenitore ABCD; a causa della vaporizzazione rapida della  $CO^2$  liquida, una parte di questa congela in una massa nevosa, che si raccoglie poi sollevando il coperchio AB. Questa neve si mantiene all'aria abbastanza a lungo, dove evapora lentamente. La si può posare sulla mano, senza sentire un freddo particolare, sebbene la sua temperatura sia di circa  $-60^\circ$ ; evidentemente assume sulla sua mano fredda uno stato analogo allo stato sferoidale. Una miscela di  $CO^2$  solida ed etere possiede una temperatura di  $-78^\circ$  che, sotto la campana di una macchina pneumatica, scende fino a  $-110^\circ$ , a una pressione di 30 *mm*.

La grandezza del coefficiente di dilatazione termica di  $CO^2$  liquida è interessante; questo coefficiente è circa quattro volte più grande di quello dell'aria; si conseguenza, la densità  $\delta$  della  $CO^2$  liquida varia molto rapidamente con la temperatura *t*, come mostrano i numeri seguenti (densità dell'acqua  $\delta = 1$ ):

|                        |           |             |
|------------------------|-----------|-------------|
| <i>t</i> = $-20^\circ$ | $0^\circ$ | $+30^\circ$ |
| $\delta = 0,90$        | $0,83$    | $0,60$      |

Le proprietà della  $CO^2$  solida sono state studiate recentemente da Villard e Jarry (1895); essi hanno scoperto che la sua temperatura, a pressione atmosferica, è di  $-79^\circ$ . Hanno inoltre indicato un metodo per ottenere  $CO^2$  cristallizzata; a una pressione di 5 *mm*, la  $CO^2$  solida si raffredda fino a  $-125^\circ$  e poi vaporizza così lentamente che 120 *g* si riducono soltanto a 60 *g* nel corso di tre ore.

Una nuova era per il problema della liquefazione dei gas, è iniziata nel dicembre 1877.

Cailletet e Pictet riuscirono, per la prima volta, a liquefare alcuni dei gas precedentemente chiamati permanenti; i loro risultati furono presentati lo stesso giorno, il 24 dicembre 1877, all'Accademia delle Scienze di Parigi. La figura 195 rappresenta la pompa Cailletet, che è particolarmente in grado di servire alla dimostrazione della liquefazione dei gas. È una pressa idraulica, che permette di raggiungere pressioni fino a 1000 atmosfere. La pompa P è azionata dalla leva L; spinge l'acqua nel tubo TU. Facendo girare la ruota V, il pistone, che si trova nel cilindro P, si muove e la pressione può così variare lentamente. Facendo girare la ruota V', si può diminuire bruscamente la pressione fino a quella atmosferica. Il tubo di vetro PT contiene nella sua parte superiore il gas da studiare; sotto di esso, si trova del mercurio, che riempie anche in parte la cavità inferiore del cilindro in acciaio B; quest'ultimo contiene, al di sopra del mercurio,

dell'acqua, che è in comunicazione mediante il tubo TU con la pompa. Il tubo T è circondato d'acqua o di una miscela refrigerante in movimento, l'acqua è fatta rifluire nel cilindro B, il mercurio sale nel tubo T e comprime il gas. Si liquefa così facilmente la  $CO^2$  alla temperatura ordinaria. Con una brusca diminuzione della pressione, una parte di  $CO^2$  liquida si solidifica.

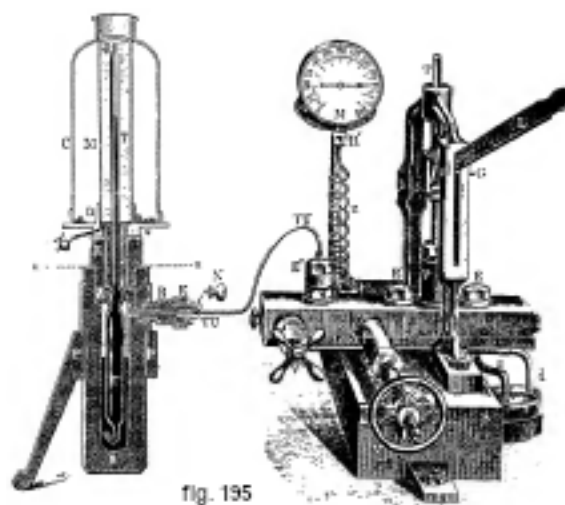


fig. 195

In altri dispositivi, Cailletet ha allungato il tubo T, disponendolo dapprima orizzontalmente (fig. 196) e poi verticalmente verso il basso; questa parte verticale è immersa in una miscela refrigerante. Cailletet ha sostituito inoltre la pompa con un cilindro pieno d'acqua, nel quale penetra lentamente un pistone, mediante la rotazione di una ruota dotata di levette. La pressione è misurata con particolari manometri.

Nel dicembre 1877, Cailletet ha eseguito delle esperienze con  $CO$  e  $O^2$  a  $-30^\circ$  e a una pressione di  $300\ atm$ ; ma questi gas non si sono liquefatti. Tuttavia, con una brusca riduzione della pressione, si è formata nel tubo T una nube, e anche goccioline di liquido sono state osservate sulla parete. Cailletet ha osservato inoltre la formazione di nubi nelle esperienze sull'aria,  $Az^2$  e  $H^2$ . Certamente è riuscito a dimostrare il passaggio di questi gas allo stato liquido; ma si potevano osservare tracce solo durante un intervallo di tempo molto breve. Nel 1882, Cailletet ha circondato il tubo pieno di gas da studiare con dell'etilene liquido ( $C^2H^4$ ), che dà una temperatura di  $-102^\circ$  circa. Il passaggio della  $O^2$  dallo stato liquido è già divenuto perfettamente osservabile.

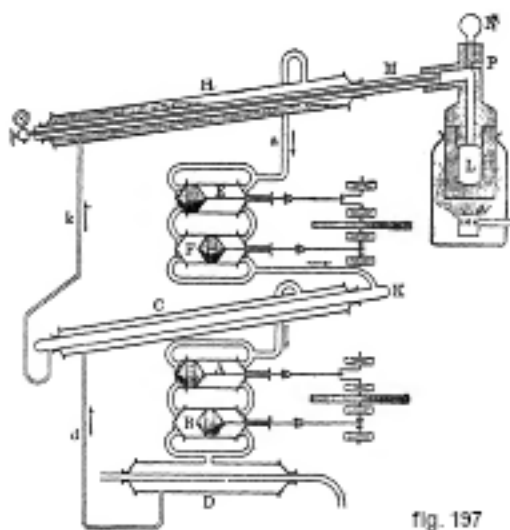


fig. 196

Il dispositivo di Cailletet è stato impiegato da Ogier, Ilosvat, Ansdell, Hautefeuille e Chappuis, e altri ancora. Ogier ha liquefatto il siliciuro di idrogeno a  $-1^\circ$  e  $100\ atm$ , a  $-5^\circ$  e  $70\ atm$  e a

$-11^{\circ}$  e  $50\text{ atm}$ . Ansdell ha studiato la liquefazione di  $\text{HCl}$  e dell'acetilene ( $\text{C}^2\text{H}^2$ ). Hautefeuille e Chappuis hanno liquefatto una miscela di ossigeno e di ozono a  $-100^{\circ}$  e  $125\text{ atm}$ , servendosi del raffreddamento, di  $\text{C}^2\text{H}^2$  liquida; l'ozono si liquefaceva in una goccia di colore blu. Ilosvay ha liquefatto  $\text{COS}$ .

Pictet si è servito, nei suoi primi lavori (1877), di uno strumento complicato, le cui parti sono schematicamente rappresentate in figura 197. In fondo, il metodo di Pictet non differisce dal primo metodo di Faraday. Il gas da studiare è prodotto in un recipiente a pareti spesse L, dove si scalda del clorato di potassio, nelle esperienze sull'ossigeno, e del formiato di potassio con la potassa caustica, nelle esperienze sull'idrogeno. Il gas studiato si comprime nel tubo M, di nuove quantità di gas che defluiscono sempre da L. La compressione è accompagnata da un forte raffreddamento, prodotto e mantenuto da due cicli ininterrotti. Il tubo M è circondato da un altro tubo, contenente  $\text{CO}^2$  liquida; questa si vaporizza rapidamente e in modo continuo, togliendo la pompa E il gas di M e facendolo defluire in F; la pompa F, che agisce nello stesso tempo di E, fa scorrere a sua volta  $\text{CO}^2$  nel tubo K, dove ridiventa liquido e da cui ritorna per K in H. Affinché la  $\text{CO}^2$  si liquefaccia in K, quest'ultimo è raffreddato per mezzo di  $\text{SO}^2$  liquida, che si trova in un tubo C circondante K. Si ripete sulla  $\text{SO}^2$  l'operazione realizzata nel sistema KH sulla  $\text{CO}^2$ . La pompa A aspira  $\text{SO}^2$  in C ( $\text{SO}^2$  liquido in C pertanto vaporizza rapidamente e si raffredda) e scorre verso B; questa pompa B lo fa fluire a sua volta nel recipiente D, dove si liquefa per l'azione della pressione e del raffreddamento dovuto a un filo di acqua fredda; ritorno infine dal tubo d in C. La temperatura di  $\text{SO}^2$  liquida scende in C fino a  $-70^{\circ}$ ; la temperatura in H cade a  $-130^{\circ}$ . Sostituendo l'acido carbonico con del protossido di azoto ( $\text{Az}^2\text{O}$ ), la temperatura in H scende fino a  $-140^{\circ}$ .



Aperto il rubinetto posto all'estremità sinistra del tubo M, si estrae il gas liquefatto e raffreddato. Pictet ha osservato così un filetto di ossigeno liquido. Egli assicura di aver visto pure un filetto blu di idrogeno liquido, che è scomparso rapidamente, ma ha fatto intendere cadendo a terra un crepitio richiamante il rumore che produce della graniglia scagliata a terra e che l'autore attribuisce all'idrogeno solidificato; ma si può dire oggi con certezza che, nelle condizioni operative di Pictet, quest'ultima osservazione non era possibile.

In seguito, Pictet ha organizzato a Berlino il laboratorio delle basse temperature, dove la liquefazione dei gas era realizzata su grande scala. Ma, il più grande laboratorio criogenico è quello impiantato da Kammerlingh Onnes a Leida; un altro si trova a Cracovia; è stato fondato da Wroblenski (morto nel 1886) e Olszewski, che attualmente lo dirige. Dal 1883 al 1896 sono stati pubblicati 58 lavori sulla liquefazione dei gas, che sono dovuti a questi due scienziati, così come a Krzyzanowski, Witkowski, Natanson e Estreicher. Si troverà un elenco di questi lavori

nella esposizione storica di Olszewski (1908) prima ricordata. Pictet ha utilizzato a Berlino, come indica Altschul, il metodo esposto in precedenza; ma ha impiegato altri gas per il raffreddamento dei recipienti. Il primo ciclo non era compiuto con  $SO^2$  liquido, ma con il liquido di Pictet, che, dalle indicazioni dello stesso Pictet, è composto di una miscela di 64 parti in peso di  $SO^2$  e 44 parti di  $CO^2$ . Questa miscela è stata studiata da Blünke, si liquefa molto più facilmente della  $CO^2$ : a  $0^\circ$ , si liquefa a una pressione di  $1,76\ atm$  ( $SO^2$  a  $1,51\ atm$ ,  $CO^2$  a  $38,5\ atm$ ). Il vapore del liquido di Pictet è raffreddato con acqua fredda, si liquefa a  $2\ atm$ , ed è introdotto in un tubo, da cui il vapore del liquido è costantemente pompato. Questo liquido si raffredda così fino a  $-80^\circ$  e a una pressione da  $10$  a  $12\ atm$ , e dà dalla sua vaporizzazione la temperatura di  $-135^\circ$ . Il terzo ciclo è realizzato con aria liquida, la cui temperatura critica è tuttavia di  $-140^\circ$ , di modo che la liquefazione dell'aria con questo metodo appare dubbia.

Kamerlingh Onnes ha utilizzato, nei suoi primi lavori, dei tre cicli seguenti: nel primo viene impiegato il cloruro di metile, che è sottoposto a una vaporizzazione attiva e quindi si raffredda fino a  $-70^\circ$ ; nel secondo, dell'etilene è liquefatto e raffreddato, mediante una rapida vaporizzazione, fino a  $-140^\circ$ ; questa temperatura è sufficiente per liquefare l'ossigeno alla pressione corrispondente. Successivamente, Kamerlingh Onnes ha costruito, nel suo laboratorio criogenico, una combinazione di cinque cicli, su cui ha dato nel 1908 le seguenti indicazioni: il cloruro di metile vaporizzato fa scendere le temperature da  $-23^\circ$  fino a  $-90^\circ$ ; l'etilene raggiunge temperature che vanno da  $-103^\circ$  fino a  $-165^\circ$ . Il terzo ciclo si effettua con l'ossigeno che, alla temperatura di vaporizzazione dell'etilene, è liquido e si raffredda, nella vaporizzazione, da  $-183^\circ$  a  $-217^\circ$ . Il quarto ciclo comporta aria liquida, di cui si producono più di 50 litri al giorno. Il quinto ciclo viene effettuato con idrogeno e fornisce facilmente diversi litri di liquido, la cui temperatura cambia di  $0,01^\circ$  appena nel corso di diverse ore.

Dopo Cailletet e Pictet, Wroblewski e Olszewski si sono occupati di liquefazione dei gas.

Nel 1883 apparve la prima opera di Wroblewski e Olszewski, che hanno continuato le loro ricerche indipendentemente l'uno dall'altro. Il grande merito di questi due scienziati è di essere stati i primi ad ottenere una serie di gas allo stato liquido statico, e non semplicemente sotto forma di nuvola a rapida scomparsa. Nell'aprile 1883 produssero per la prima volta ossigeno liquido e subito dopo azoto liquido e monossido di carbonio liquidi; poi il solo Olszewski (Wroblewski morì nel 1886) ha liquefatto in modo duraturo il protossido di azoto, il metano e l'ozono e ha portato per la prima volta allo stato solido azoto, monossido di carbonio, protossido di azoto e il metano. Olszewski ha inoltre solidificato le seguenti sostanze: cloro, acido cloridrico, acido fluoridrico, idrogeno fosforato, arsenico, antimonio, etilene, tetrafluoruro di silicio, alcoli metilico, etilico e amilico, etere etilico, acido solforico e tricloruro di fosforo. L'apparato utilizzato da Wroblewski e Olszewski nei loro primi lavori, è una variante di quello di Cailletet; come refrigerante, hanno usato l'etilene liquido, che vaporizza a bassa pressione. Questo dispositivo è rappresentato in figura 198; *bcd* costituisce la parte superiore della pompa Cailletet; il tubo di vetro *p* è piegato due volte ad angolo retto e la sua estremità fuoriesce all'interno della campana di vetro *s*, che è essa stessa nel cilindro di vetro *g*: quest'ultimo contiene cloruro di calcio, che serve a dissecare l'aria in esso contenuta. In *s* c'è il serbatoio *t* di un termometro a idrogeno; cioè tubo *uv* riunisce *s* con la pompa aspirante. Un sottile tubo di rame *w'c'* passa attraverso il tappo *d*, che viene utilizzato per versare l'etilene liquida nel cilindro *x*, circondato da una miscela di neve o ghiaccio e di sale da cucina. Quando il rubinetto *a'* (fig. 198) viene aperto, l'etilene liquido scorre prima attraverso la serpentina *b'*, circondata da una miscela di  $CO^2$  solida ed etere, e poi raggiunge il recipiente *s*, dove si vaporizza. Quando la pressione in *s* è di  $25\ mm$ , la temperatura cade fino a  $-136^\circ$ ; con una pressione di  $10\ mm$ , si ottiene una temperatura di  $-152^\circ$ .

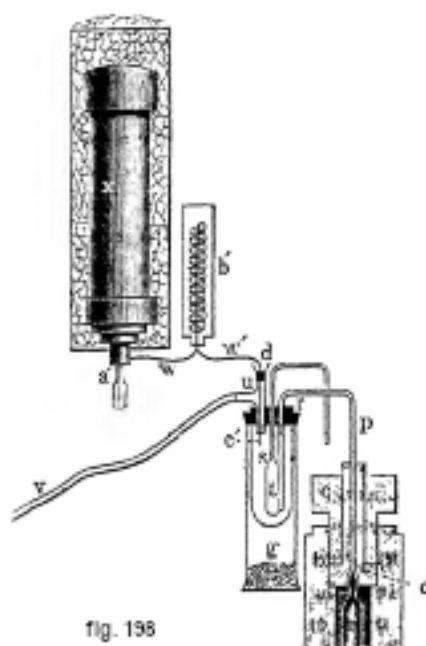


fig. 198

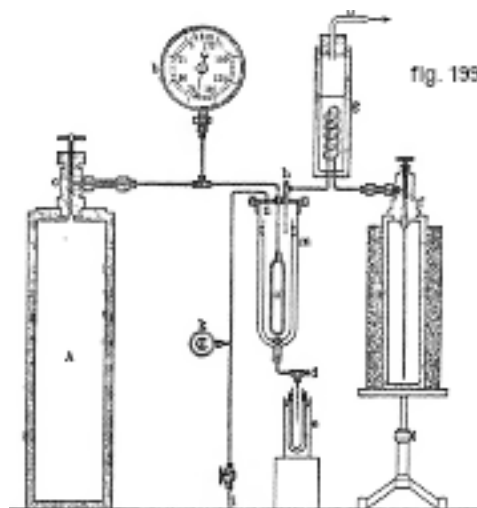
L'ossigeno si liquefa facilmente a una temperatura di  $-130^{\circ}$  circa e a una pressione di  $20\text{ atm}$ ; forma un liquido molto mobile, leggermente bluastrò; la sua temperatura critica è di  $118^{\circ}$ , la sua densità a  $-130^{\circ}$  e a  $27\text{ atm}$  è di circa 0,9. L'azoto, l'aria e  $CO$  non si sono liquefatti nel dispositivo descritto.

Wroblenski è andato ancora oltre, servendosi di ossigeno in ebollizione, come corpo refrigerante. Ha costruito a tale scopo uno strumento in grado di abbassare la pressione, nel recipiente dove è ottenuto l'ossigeno liquido con il metodo precedente. L'ossigeno bolle, alla pressione atmosferica, a  $-184,5^{\circ}$ ; a una pressione di  $20\text{ mm}$ , la temperatura si abbassa fino a  $-200,4^{\circ}$ . Non è riuscito ad osservare una solidificazione dell'ossigeno. Ha però liquefatto l'azoto e l'ossido di carbonio nell'ossigeno bollente.

La temperatura critica dell'azoto è, secondo Wroblenski, di  $146^{\circ}$ , quella dell'ossido di carbonio  $-141^{\circ}$ ; l'azoto bolle, a una pressione di  $740\text{ mm}$ , a  $-194^{\circ}$ ; a una pressione di  $60\text{ mm}$ , il punto di ebollizione è di  $-204^{\circ}$ . A questa temperatura, l'azoto si solidifica (Wroblenski); a una pressione di  $40\text{ mm}$ , si raffredda fino a  $-206^{\circ}$ . La densità dell'azoto liquido, vicino alla temperatura critica, è di circa 0,4. L'ossido di carbonio bolle a una pressione di  $735\text{ mm}$  a  $-190^{\circ}$ ; si solidifica a  $-199^{\circ}$ , a una pressione di  $90\text{ mm}$ ; la sua temperatura cala a  $-201,6^{\circ}$  a una pressione di  $40\text{ mm}$ .

Secondo Olszewski, la temperatura critica del metano ( $CH^4$ ) è di  $-81,8^{\circ}$ ; il suo punto di ebollizione è di  $-164^{\circ}$ ; si solidifica a  $-185,8^{\circ}$ . La temperatura critica del biossido di azoto è di  $-93,5^{\circ}$ , il suo punto di ebollizione di  $-153,6^{\circ}$ , il suo punto di solidificazione di  $-167^{\circ}$ . Olszewski ha riconosciuto che l'azoto non si solidifica a  $-203^{\circ}$ , come aveva indicato Wroblenski, ma a  $-214^{\circ}$ ; vaporizzando alla piccola pressione di  $4\text{ mm}$ , l'azoto si raffredda fino a  $-225^{\circ}$ . Egli ha trovato  $-207^{\circ}$  come punto di solidificazione per l'ossido di carbonio, alla pressione di  $100\text{ mm}$ . L'ossigeno non si solidifica a  $-211^{\circ}$ . Per ottenere grandi quantità di ossigeno o di aria liquidi, per impiegarli come corpi refrigeranti per liquefare altri gas, Olszewski ha utilizzato lo strumento in figura 199.





L'ossigeno (o l'aria) si trova nel serbatoio A, a una pressione di 100 atm; passa nella bottiglia di ferro *a*, che è circondata di etilene liquido, contenuto nel recipiente a forma di sifone *f* avvolto pure esso in una miscela di ghiaccio e sale da cucina. L'etilene, uscendo da *f*, passa prima in una serpentina, circondata in *g* da una miscela di acido carbonico solido e di etere a bassa pressione; il tubo *n* culmina in una pompa ad aria. L'etilene liquido bolle in *m* a una pressione bassa, realizzata per mezzo di una pompa, che aspira il vapore di etilene dal tubo *ni*; *b* e *k* sono manometri. L'ossigeno liquido o l'aria liquida è raccolto dal rubinetto *d* in un recipiente *e* a tripla parete.

Wroblenski non è riuscito a liquefare l'idrogeno, e ha cercato di stabilire teoricamente la temperatura critica di questo gas. A tale scopo, ha studiato il volume e la pressione dell'idrogeno alle quattro temperature di 100°, 0°, 103,5° (etilene bollente) e -182,45° (ossigeno bollente). Le sue osservazioni (pubblicate solo postume) hanno dato l'equazione di stato seguente per l'idrogeno:

$$p = \frac{RT}{v - b} - \frac{d}{\alpha T v^2} \text{dove}$$

$R, b, d, \alpha$  sono costanti. Vedremo in seguito come si deduce da ciò la temperatura critica; per l'idrogeno, è stata trovata uguale a -240,4°. Le ricerche teoriche di L. Natanson hanno fornito -234° per la temperatura critica e -244° per il punto di ebollizione.

[... mancano le due pagine successive]

Baly ha determinato il punto di ebollizione  $T$  per diverse miscele di  $O^2$  e  $Az^2$  liquide e la corrispondente composizione del vapore; i suoi risultati sono indicato nell'interessante tabella seguente:

| $T$         | % $O^2$ nel liquido | % $O^2$ nel vapore | $T$         | % $O^2$ nel liquido | % $O^2$ nel vapore |
|-------------|---------------------|--------------------|-------------|---------------------|--------------------|
| 77,54° ass. | 0,00                | 0,00               | 84,5° ass.  | 69,31               | 40,45              |
| 78,0° ass.  | 8,10                | 2,18               | 85,0° ass.  | 72,27               | 44,25              |
| 78,5° ass.  | 15,25               | 4,38               | 85,5° ass.  | 75,10               | 48,17              |
| 79,0° ass.  | 21,60               | 6,80               | 86,0° ass.  | 77,80               | 52,19              |
| 79,5° ass.  | 27,67               | 9,33               | 86,5° ass.  | 80,44               | 56,30              |
| 80,0° ass.  | 33,35               | 12,00              | 87,0° ass.  | 82,95               | 60,53              |
| 80,5° ass.  | 38,53               | 14,78              | 87,5° ass.  | 85,31               | 64,85              |
| 81,0° ass.  | 43,38               | 17,66              | 88,0° ass.  | 87,60               | 69,58              |
| 81,5° ass.  | 47,92               | 21,22              | 88,5° ass.  | 89,82               | 74,37              |
| 82,0° ass.  | 52,17               | 23,60              | 89,0° ass.  | 91,98               | 79,45              |
| 82,5° ass.  | 55,94               | 26,73              | 89,5° ass.  | 94,09               | 84,55              |
| 83,0° ass.  | 59,55               | 29,95              | 90,0° ass.  | 96,15               | 89,80              |
| 83,5° ass.  | 62,93               | 33,35              | 90,5° ass.  | 98,16               | 95,10              |
| 84,0° ass.  | 66,20               | 36,86              | 90,96° ass. | 100,00              | 100,00             |

Il punto di ebollizione dell'azoto puro e dell'ossigeno puro sono rispettivamente alle temperature assolute di 77,54° e 90,96°. Baly ha pure confrontato la composizione del liquido e del vapore. Sia  $r$  il rapporto tra  $O^2$  e  $Az^2$  nel vapore e  $r'$  lo stesso rapporto nel liquido; si ha

$$\log r' = a + b \log r \quad (11.75)$$

dove  $a$  e  $b$  sono costanti.

Inglis (1906) ha studiato in modo generale la distillazione isoterica di tutte le miscele possibili dei liquidi  $O^2$ ,  $Az^2$ . I suoi risultati si possono esprimere con la formula

$$\frac{Az^2 : O^2 \text{ (vapore)}}{Az^2 : O^2 \text{ (liquido)}} = a - bm$$

dove  $m$  è la concentrazione di  $Az^2$  nel liquido, espresso in molecole per cento, e varia da  $m = 0$  fino a  $m = 100$ . A 74,7° assoluto, si ha  $a = 6,60$  e  $b = 0,028$ ; a 79,07° assoluto si ha  $a = 5,48$  e  $b = 0,0207$ .

Claude (1903) ha mostrato che, nella liquefazione dell'aria, le prime porzioni che si ottengono contengono quasi il 48% di ossigeno; la percentuale in ossigeno si abbassa poi fino a divenire normale. In un secondo lavoro, Claude ha stabilito che è possibile ricavare dall'aria un liquido composto di ossigeno quasi puro.

Fischer e Alt (1902) hanno esposto per primi l'idea che si deve considerare l'aria liquida come una soluzione di ossigeno nell'azoto liquido; Goldhammer (1904) ha dimostrato l'esattezza di questa idea.

Fino al 1908, non si era ancora riusciti a liquefare l'elio. Olszewski (1896) ha compresso questo gas fino a 140 atm, l'ha raffreddato fino a -182,5° e ha riportato poi rapidamente la pressione a 1 atm. Con la formula (10-10), si può calcolare che l'elio si raffredda anche fino a -263,9°; non si osserva tuttavia la formazione di nube nel momento dell'espansione, e la temperatura di ebollizione deve quindi trovarsi al di sotto di -264°. Nella primavera del 1898, Dewar ha creduto di essere giunto alla liquefazione dell'elio, ma si è convinto in seguito oche la sua conclusione non era esatta. Kammerlingh Onnes è arrivato per primo, il 10 luglio 1908, a realizzare questa liquefazione. Aveva già studiato anteriormente le isoterme di questo gas tra +100° e -217°, fino a -253° e 259° e confrontando queste isoterme con quelle dell'idrogeno, aveva ottenuto con il calcolo, secondo le corrispondenti leggi di stato, 5,3° assoluti per la temperatura critica dell'elio. Prove alla temperatura di solidificazione dell'idrogeno e a una pressione iniziale di 100 atm non gli hanno restituito alcun risultato. Al contrario, la liquefazione dell'elio è riuscita con il

metodo precedentemente esposto dei cicli multipli. L'idrogeno bollente a una pressione di 6 *cm* raffreddato fino a 15° assoluti, che si trova alla pressione di 100 *atm*; applicando il principio di rigenerazione, l'elio diviene liquido.

La densità dell'elio liquido è uguale a 0,154; il punto di ebollizione è di circa 4,5° assoluti; la temperatura critica è approssimativamente di 5° assoluti, la pressione critica di circa 2,3 *atm*. A una pressione di 1 *cm*, l'elio non si è solidificato.

I fenomeni osservati nella liquefazione delle miscele di gas presentano un eccezionale interesse. Tra questi fenomeni, si deve soprattutto ricordare il seguente, osservato per la prima volta da Cailletet (1880). Quando una miscela di gas è compressa isotermicamente, una parte di essa si liquefa dapprima a una pressione che non è relativamente molto alta; se si continua ad innalzare la pressione, il liquido scopre a un'altra data pressione. Questo notevole fenomeno porta il nome di condensazione retrograda; è stato studiato da van der Waals, Andrews (lavoro postumo pubblicato da Stokes nel 1886), ma soprattutto da Caubet (1901,  $CO^2 + SO^2$ ,  $CH^3Cl + CO^2$ ,  $CH^3Cl + SO^2$ , e nel 1904  $CO^2 + Az^2O$ ). Ci sembra preferibile riportare lo studio di queste ricerche al Capitolo XIII, dove ci occuperemo particolarmente della temperatura critica. Indicheremo, nel prossimo Capitolo, i risultati ottenuti riguardo alla tensione dei gas allo stato di vapore saturo.

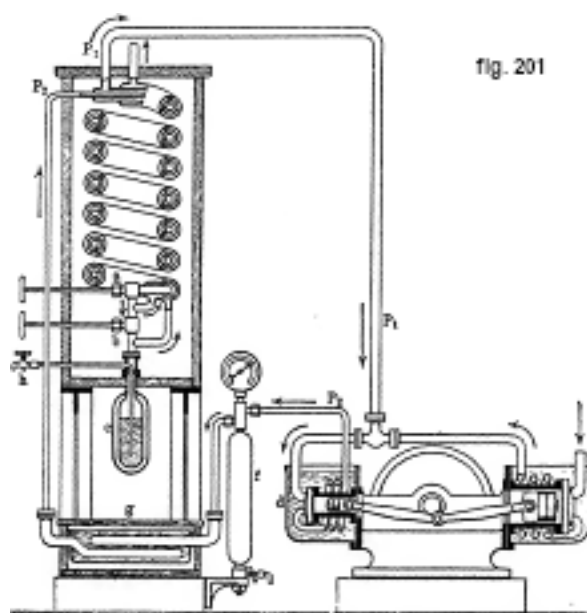
Approcciamo ora la descrizione degli strumenti utilizzati al giorno d'oggi per la liquefazione dei gas. Il nuovo principio, sul quale si basano questi strumenti, è stato trovato quasi simultaneamente e in ogni caso in modo indipendente da Linde e da Hampson nel 1895 ed è stato applicato alla costruzione degli strumenti di liquefazione; lo si è chiamato il *principio di rigenerazione*.

Abbiamo visto che quando un gas si espande senza produzione di lavoro esterno, subisce una variazione di temperatura, che è stata studiata sperimentalmente, per la prima volta da Joule e Thomson. Nella maggior parte dei gas, nell'aria ad esempio, avviene un raffreddamento, anche se piccolo. L'idrogeno si scalda nell'espansione, quando la sua temperatura è superiore a -80,5° circa (secondo Olszewski); a una temperatura più bassa, si raffredda come gli altri gas. Praticamente, si realizza l'espansione, senza produzione esterna di lavoro, facendo passare il gas a una pressione elevata  $p_2$  attraverso un tubo, alla cui estremità penetra, per una piccola apertura, in un tubo dove vige una pressione inferiore  $p_1$ . Il raffreddamento  $\theta$  è stabilito dalla formula

$$\theta = n(p_1 - p_2) \frac{273^2}{T^2}$$

essendo  $p_1, p_2$  espressi in atmosfere. Più la temperatura dell'aria è bassa, più è grande il suo raffreddamento nell'espansione.

Su tale raffreddamento è basato il principio di rigenerazione. La figura 201 rappresenta in sezione lo strumento di Linde. Il compressore (pompa doppia), azionato da un motore, aspira dal cilindro *e* l'aria atmosferica e nello stesso tempo quella dello strumento attraverso il tubo  $P_1P_2$ ; la comprime a una pressione  $p_2$  di circa 200 atmosfere nel cilindro *d*, da cui passa nello strumento per il tubo  $P_2$ ; il cilindro *d* è circondato da acqua fredda. L'aria (tensione di 200 *atm*) lascia nel cilindro dissecante *f* una grande parte dell'acqua condotta e attraversa il raffreddatore *g*, che contiene una miscela di ghiaccio e di sale. L'aria così dissecata si invia allora nello scambiatore a controcorrente, la cui parte essenziale è una doppia serpentina. L'aria fluisce per il tubo interno della serpentina fino all'apertura che si trova in *a*; vi si espande, in modo che la sua pressione di 200 *atm* scenda fino a 16 *atm* circa, e ritorna per il tubo esterno della serpentina fino al tubo  $P_1P_2$  e, da questo, al compressore.

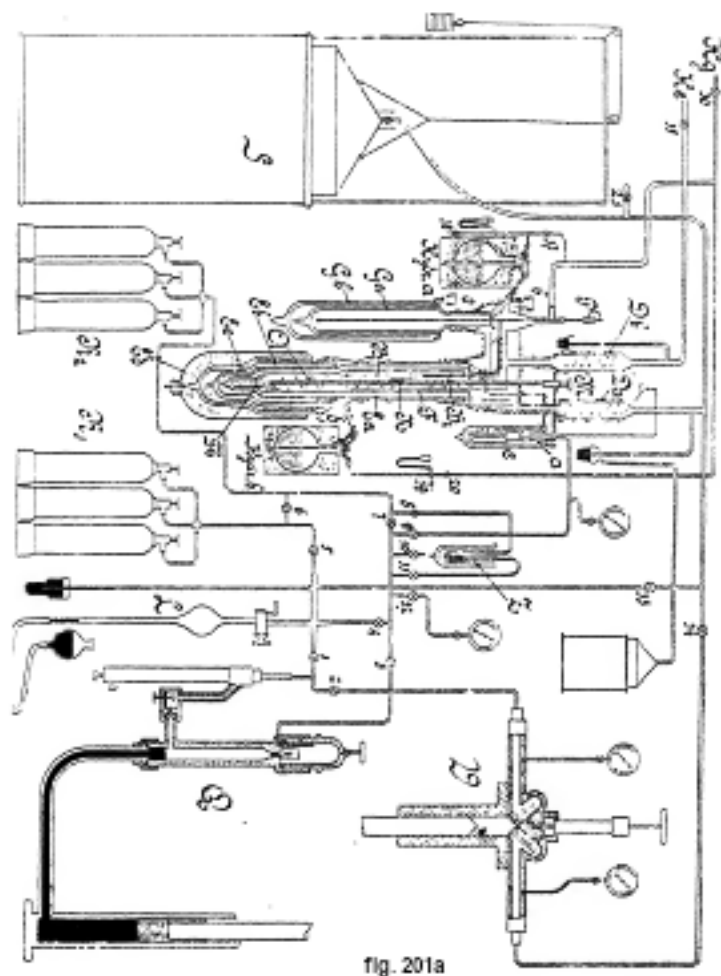


L'intera serpentina è circondata di corpi molto cattivi conduttori del calore, che riempiono un cilindro verticale. Nell'espansione dell'aria, si produce un raffreddamento e, siccome aria nuova giunge costantemente, un'espansione continua di energia ha luogo nella parte più bassa del cilindro dello scambiatore. L'aria, che ritorna dal tubo esterno della serpentina, raffredda quella che circola in senso inverso nel tubo interno; ma, il raffreddamento di tutta la massa interna del cilindro dello scambiatore, che circonda la parte inferiore della serpentina, è più importante. La temperatura dell'aria, che arriva all'estremità inferiore del tubo interno della serpentina, si abbassa sempre più e quest'aria si raffredda costantemente nell'espansione. L'aria liquida si raccoglie in un recipiente a doppia parete *e* e può essere estratta tramite il rubinetto *h*. Non entreremo in ulteriori dettagli della descrizione dello strumento di Linde. Uno studio sperimentale dei fenomeni interni che vi si producono è stato fatto da Bradley e Halt (1904) e da Rozic (1906).

Come detto, Hampson ha costruito, all'incirca nello stesso tempo di Linde, uno strumento basato sullo stesso principio. Più tardi, Dewar e Tripler hanno certamente utilizzato pure il principio di rigenerazione, negli strumenti con i quali hanno liquefatto l'aria; nello strumento di Dewar (dicembre 1895), l'aria è dapprima raffreddata dall'acido carbonico liquido fino a  $-80^{\circ}$  e poi è sottoposta al processo di rigenerazione. Infine, Olszewski (1903) ha descritto due dispositivi, il primo dei quali è composto essenzialmente da un refrigeratore e da una combinazione di due strumenti di Hampson; dà aria liquida solo cinque minuti dopo essere stato messo in funzione; il secondo strumento, che è più piccolo, serve da dispositivo di dimostrazione. Una teoria dettagliata dello strumento di Hampson è stata data da Buckingham (1909).

L'idrogeno non può essere liquefatto con gli strumenti ora descritti, per il motivo già indicato che non si raffredda nell'espansione (senza lavoro esterno), ma al contrario si riscalda, quando la sua temperatura è superiore a  $-100^{\circ}$ . Di conseguenza è necessario iniziare per raffreddare l'idrogeno, con aria liquida ad esempio, al di sotto di tale temperatura. Dewar (1898) ha liquefatto per primo grandi quantità di idrogeno. Ha fatto passare dapprima il gas, a una pressione di 200 atm circa, in un tubo circondato di acido carbonico liquido, che l'ha raffreddato fino a  $-80^{\circ}$ ; un secondo raffreddamento fino a  $-205^{\circ}$  è stato ottenuto con aria liquida. Il gas penetra poi in una serpentina, alla cui estremità si espande fino alla pressione atmosferica, di modo che una parte dell'idrogeno si liquefa. Il 10 maggio 1898, ha così ottenuto per la prima volta 20 cm<sup>3</sup> di idrogeno liquido. Nel 1901, Travers ha descritto in dettaglio uno strumento per la liquefazione dell'idrogeno; si produce dapprima un raffreddamento con acido carbonico liquido e aria liquida, e soltanto dopo, un'espansione del gas. Infine Olszewski (1902) ha presentato due strumenti per

la liquefazione dell'idrogeno: il secondo, in particolare, si distingue per la sua semplicità e la sua rapidità d'azione. Il raffreddamento è prodotto solo con l'aria liquida.



La figura 201a riproduce lo schema che Kammerlingh Onnes ha dato, nelle sue *Communications from the Laboratory of Leiden*, n° 108, dell'insieme degli strumenti per la liquefazione dell'elio.

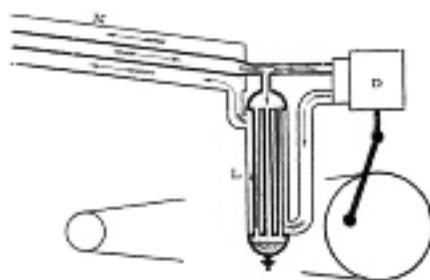
L'idrogeno liquido non passa direttamente dal serbatoio nel refrigeratore, ma è versato dapprima in un vetro a vuoto non argentato e posto in un vetro argentato *Gb* contenente aria liquida; il deposito di argento in quest'ultimo vetro è tolto lungo due bande verticali opposte, per seguire la superficie libera dell'idrogeno. Da *Ga*, l'idrogeno liquido è sifonato nel refrigeratore a idrogeno, attraverso un rubinetto di regolazione *P*. Per assicurarsi che la superficie libera del liquido, nel refrigeratore, è all'altezza opportuna, il serbatoio in alpacca *M* di un termometro a elio è saldato, all'altezza del livello del liquido, al tubo che porta l'elio compresso alla temperatura di  $-190^{\circ}$ . La quantità di elio e la pressione sono regolate in modo che il mercurio venga tutto nella parte alta dell'asta, quando il serbatoio termometrico è interamente immerso nell'idrogeno liquido a  $15^{\circ}$  assoluti, di modo che un abbassamento del livello è immediatamente indicato da una discesa del mercurio. L'idrogeno evaporato contribuisce, nel regolatore *Pb*, a risparmiare aria liquida, per il raffreddamento preliminare dell'elio compresso.

L'elio allo stato gassoso passa, da serbatoio dove è conservato, in una campana flottante su dell'olio, che comunica con uno spazio cilindrico in alpacca alla parte inferiore del vetro a vuoto *εa*, dove l'elio si espande attraverso un rubinetto manovrato in *M*. L'elio freddo, che scorre attorno al rigeneratore *A* e la cui bassa temperatura permette di economizzare aria liquida, nel raffreddamento preliminare dell'elio compresso, è tolto dal compressore ausiliario e raccolto nel compressore *Q* a pistone di mercurio. Questo invia il gas in una condotta dove perde

successivamente tutta la sua umidità, così che le tracce d'aria che potrebbero essere introdotte durante la circolazione (un recipiente  $\mathcal{S}$  è a tale scopo riempito di carbonio calcinato), poi in un refrigeratore  $\mathcal{B}_2$  posto nell'idrogeno liquido bollente a una pressione di 6 *cm* di mercurio, dove l'elio compresso è raffreddato fino a 15° assoluti; infine il gas si espande dal rubinetto  $\mathcal{A}b$ . Quando la temperatura, indicata da un termometro a elio  $\mathcal{T}h$  è sufficientemente bassa per far fluire l'elio liquido, questo si raccoglie sul fondo del vetro a vuoto  $\varepsilon a$ , che è trasparente fino all'altezza del rubinetto argentato al di sopra. L'elio gassoso che sfugge può essere rimesso in circolazione dal compressore e riportato nel serbatoio  $R_2$ .

La parte inferiore trasparente del vetro a vuoto è protetta da uno strato di idrogeno liquido contenuto in un secondo vetro a vuoto  $\varepsilon b$ , dove l'idrogeno vaporizzato si dirige attraverso  $\mathcal{H}g$  verso il serbatoio di idrogeno. Il vetro a idrogeno è circondato a sua volta da un recipiente  $\varepsilon d$  contenente alcool scaldato mediante circolazione. Grazie a queste precauzioni e all'alto grado di purezza dell'elio sottoposta alla liquefazione, Kammerlingh Onnes ha potuto ottenere che al termine di questa esperienza, durata cinque ore, lo strumento fosse ancora interamente trasparente.

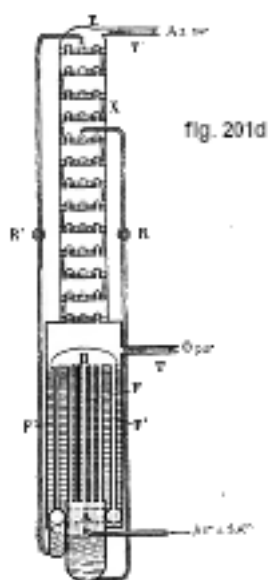
In tutti gli strumenti di cui abbiamo parlato finora, che sono dovuti a Linde, Hampson, Dewar, Olszewski, Kammerlingh Onnes, ecc., l'ultimo raffreddamento è ottenuto per espansione senza produzione esterna di lavoro, cioè mediante il fenomeno studiato da Joule e Thomson. Nel 1902, Claude ha per primo descritto un dispositivo nel quale l'espansione del gas avviene con produzione esterna di lavoro. Egli ha poi perfezionato questo strumento in un modo importante e l'ha disposto per ottenere, per mezzo dell'aria atmosferica, ossigeno quasi completamente puro, e più tardi (1909) per determinare anche il contenuto dell'aria in neon, idrogeno ed elio. Claude ha pubblicato nel *Journal de Physique*, 1906 e 1909, una descrizione dettagliata del suo strumento. Ci limiteremo a qualche indicazione. L'aria è portata da un compressore fino a una pressione di sole 40 *atm* circa. Nell'espansione, essa compie un lavoro esterno con lo spostamento di un pistone; questo lavoro corrisponde a una forza di circa 6 – 7 cavalli. Dei 30 cavalli del motore utilizzato, da 23 a 24 sono quindi solo impiegati per ottenere 20 litri di aria liquida in un'ora, pertanto circa un litro per ora per cavallo.



L'aria liquida non si produce nel cilindro  $D$  della macchina (fig. 201c), ma in in quello che Claude ha chiamato un liquefatore a pressione. Invece di inviare direttamente nello scambiatore  $M$  l'aria a  $-190^\circ$  uscente dalla macchina, si intercala sulla sua ruota un fascio tubolare  $L$  alimentato da una parte dell'aria compressa e fredda del circuito di alimentazione. Quest'aria, per l'azione combinata delle sue 40 *atm* e del freddo estremo dell'aria espansa che circola attorno ad esso, si liquefa non a  $-190^\circ$ , come se fosse alla pressione atmosferica, ma verso i  $-140^\circ$ , temperatura critica dell'aria. Quanto all'aria espansa esterna, che cede all'aria compressa, per liquefarla, una parte del suo freddo, si riscalda fino a  $-140^\circ$  e penetra nello scambiatore verso  $-140^\circ$  e non più a  $-190^\circ$ . Per questo, l'aria d'ingresso arriva alla macchina molto meno raffreddata, e si può lubrificare questa non più con l'aria liquida, che un mediocre lubrificante, ma con l'etere di petrolio. Si arriva così a superare di molto il rendimento dei migliori dispositivi basati sull'espansione senza lavoro esterno.

La separazione dell'ossigeno e dell'azoto si basa sul fatto che il punto di ebollizione di  $O^2$  è più elevato di quello di  $Az^2$ , di modo che  $Az^2$  abbandona più facilmente nella vaporizzazione la miscela liquida e che al contrario  $O^2$  si condensa per primo nella miscela vaporizzata. Lo strumento dà in 24 ore fino a  $1000 m^3$  di ossigeno quasi puro (98%). Per raffreddamento fino alla liquefazione dell'azoto ottenuto, Claude ha separato una miscela di Ne, H e He. Egli ha trovato (1909) che 1000000 di parti d'aria contengono 15 parti di neon, 5 parti di elio e un poco meno di una parte di idrogeno.

Nel dispositivo di Claude si trovano combinati ciò che si chiama il *ritorno indietro* e la rettificazione impiegata nell'industria dell'alcool (fig. 201d). L'aria, compressa a qualche atmosfera e raffreddata negli scambiatori, sale nel fascio tubolare F, immerso nell'ossigeno liquido, e si liquefa progressivamente; il liquido formato, rifluendo all'indietro, scorre nella parte inferiore A, trattenendo la totalità dell'ossigeno a una percentuale massima del 47%, come indica la tabella di Baly; il residuo gassoso, che è dell'azoto puro, penetra dall'alto in basso in un secondo fascio F', concentrico al primo, finisce di liquefarsi e dà così l'azoto liquido.



Il liquido ricco formato nel fascio centrale F e raccolto in A è versato in X, grazie alla sua pressione, nella parte mediana della colonna di rettificazione; esaurisce i gas ascendenti fino ad arrivare al 21%. L'azoto liquido raccolto in C è versato in E, alla sommità della colonna, e invia i gas al 21% della prima rettificazione a una rettificazione supplementare, che lo esaurisce totalmente in ossigeno. Riassumendo, tutto l'ossigeno dell'aria trattata, a un grado di purezza che può raggiungere il 98% esce da T; tutto l'azoto, a un grado di purezza analogo, esce da T'.

Ci ci serve, per conservare i gas allo stato liquido, di un vaso Dewar. Questi sono recipienti in vetro, cilindrici o sferici e a doppia parete; lo spazio intermedio è vuoto d'aria e la parete interna è argentata. Il riscaldamento per conduzione così come per irraggiamento è straordinariamente diminuito, per cui si può, ad esempio, conservare l'aria liquida per parecchi giorni in tale contenitore.

La prima idea di impiegare, per conservazione dei gas liquefatti, recipienti a doppie pareti tra le quali si fa il vuoto, è dovuta a D'Ansonval (1888); Dewar (1893) ha aggiunto al dispositivo dello scienziato francese il perfezionamento importante dell'argentatura. Osservando che il carbone di legna è in grado di assorbire quantità molto grandi di gas a bassa temperatura e permette di ottenere un vuoto perfetto, Dewar (1906) ha applicato questa notevole proprietà alla fabbricazione di recipienti metallici; questi sono costruiti come quelli di vetro, ma contengono carbone che, portato a bassa temperatura, assorbe il gas residuo o il gas che si è potuto introdurre tra le doppie pareti, a causa della porosità del metallo.

Abbiamo già segnalato a più riprese, nei volumi precedenti, l'importanza delle ricerche fatte alle temperature estremamente basse, sia dal punto di vista teorico che da quello delle applicazioni industriali. Si troverà un'interessante esposizione di queste ultime nei Rapporti e Comunicazioni del primo Congresso internazionale del freddo, che si è riunito a Parigi nel 1908.

Claude (1910) ha recentemente descritto un procedimento di recupero frigorifico dei vapori diluiti in grandi quantità di aria. Questi vapori sono prodotti, in enormi quantità, in certe industrie, fabbricazione della seta di Chardonnet, della polvere da sparo senza fumo, ecc., che subiscono dal lato delle perdite parecchie milioni all'anno. L'estrema dilatazione di questi vapori, da 5 g a 25 g al metro cubo, rende molto difficile il loro recupero con i procedimenti noti (basati in generale sull'assorbimento da parte dell'acido solforico concentrato). Il procedimento di Claude consiste nel raffreddare molto l'aria carica di vapori per ridurre a un valore trascurabile la tensione di questi e condensarli allo stato liquido se la temperatura raggiunta è superiore al punto di congelamento, da  $-110^{\circ}$  a  $-115^{\circ}$  nel caso dell'alcool e dell'etere. Ma, poiché quest'aria contiene inoltre dell'acqua, si devono prendere speciali precauzioni per evitare il suo congelamento e l'ostruzione dei dispositivi; è un punto essenziale del procedimento che la totalità dei vapori presenti nell'aria, acqua, alcool, etere, sono condensati in modo continuo in forma liquida. A tale scopo, l'aria da trattare è compressa a una pressione dipendente dalla dimensione dei dispositivi e dell'ordine di 3 atm o 4 atm ed è diretta in uno scambiatore di temperatura, dove la si innalza e incontra temperature gradualmente decrescenti. La condensazione si produce quindi dapprima sulle parti più acquose, che ricadono verso il basso. L'aria incontra un poco più in alto regioni più fredde, ma condensa liquidi carichi di alcool o etere e quindi meno congelabili. Riassumendo, l'aria arriva in alto del fascio avendo perso, sotto l'azione finale di una temperatura da  $-80^{\circ}$  a  $-100^{\circ}$ , la totalità dei vapori che conteneva, e i liquidi formati si raccolgono senza difficoltà verso il basso, poiché incontrano, nella loro discesa, aria ripulita dei suoi vapori è condotta a un motore di espansione appropriato, vi subisce una espansione la più completa possibile, che la raffredda, nello stesso tempo che essa ha l'occasione di un recupero apprezzabile dell'energia spesa. L'aria espansa è inviata nella parte del dispositivo, per circolare dall'alto in basso attorno al fascio tubolare, nel quale determina la serie di temperature decrescenti.

Claude ha fatto un'applicazione dello stesso procedimento alla essiccazione dell'aria destinata a essere liquefatta; questa essiccazione richiede di essere effettuata con una estrema perfezione, per evitare che gli strumenti si blocchino dopo alcune ore. Si aggiunge all'aria compressa, prima del suo ingresso negli scambiatori di temperatura, e mediante un semplice ingrassatore contagocce, una quantità di alcool circa uguale a quella dell'acqua che contiene, cioè da 0.5 a 1 g di alcool per chilogrammo d'aria. Questo liquido si vaporizza nell'aria e contiene, in forma liquida, nel corso del raffreddamento, la totalità dell'acqua presente nell'aria trattata, formando con essa miscele tanto più alcoliche, quindi tanto più congelabili, quanto la temperatura raggiunta è più bassa. Si arriva quindi senza difficoltà fino alla temperatura di solidificazione dell'alcool, cioè verso  $-110^{\circ}$ , e, poiché a questa temperatura la tensione dell'alcool non è la duecentesima parte di quella dell'acqua a  $0^{\circ}$ , i pericoli di ostruzione dall'alcool non rischiano di rimanere a quelli dell'acqua.

Nella tabella che segue, sono indicate le temperature critiche, le pressioni critiche, i punti di ebollizione a pressione normale e i punti di fusione di diversi gas. Quando si danno numerosi numeri, il secondo corrisponde alle ricerche più recenti. La temperatura di ebollizione dell'aria liquida è messa tra parentesi, poiché essa dipende dalla sua composizione che è variabile.



| Substance  | Température critique   | Pression critique (atmosphères) | Point d'ébullition (sous 760 <sup>mm</sup> ) | Point de fusion    |
|--|------------------------|---------------------------------|--|--------------------|
| Hélium . . . . .                                   | 5° — 6° abs.           | 2,3                             | 4°5 abs                                      | —                  |
| Hydrogène . . . . .                                | — 242,0<br>(31 abs.)   | 20,0                            | — 252,6<br>(20,4 abs.)                       | — 258<br>(15 abs.) |
| Air . . . . .                                      | — 140,0                | 39,0                            | (191)  | —                  |
| Azote . . . . .                                    | — 146,0                | 35,0                            | — 195,6                                      | — 210,5            |
| Oxygène . . . . .                                  | — 118,8                | 50,8                            | — 182,8                                      | — 227,0            |
| Argon . . . . .                                    | — 117,4                | 50,6                            | — 186,1                                      | — 187,9            |
|  | au-dessous de          |                                 |  | vers               |
| Néon . . . . .                                     | — 213,0                | —                               | — 243,0                                      | — 252,6            |
| Crypton . . . . .                                  | — 62,0                 | 54,3                            | — 152,0                                      | — 169,0            |
| Xénon . . . . .                                    | — 14,7                 | 57,2                            | — 109,0                                      | — 140,0            |
| Ozone . . . . .                                    | —                      | —                               | — 119,0                                      | —                  |
| Fluor . . . . .                                    | — 120,0 <sup>(2)</sup> | 50,0 <sup>(2)</sup>             | — 187,0                                      | — 223,0            |
| CO . . . . .                                       | — 141,0                | 36,0                            | — 190,0                                      | — 207,0            |
| CH <sup>4</sup> . . . . .                          | — 81,8                 | 54,1                            | — 164,0                                      | — 186,0            |
| AzO . . . . .                                      | — 97,9                 | 64,6                            | — 150,2                                      | — 160,6            |
| Az <sup>2</sup> O . . . . .                        | — 88,8                 | 77,5                            | — 89,8                                       | — 102,3            |
| C <sup>2</sup> H <sup>4</sup> . . . . .            | + 10,0                 | 51,7                            | — 103,5                                      | — 169,0            |
| CO <sup>2</sup> . . . . .                          | + 31,0                 | 75,0                            | — 78,0                                       | (— 65,0)           |
| Ethane, C <sup>2</sup> H <sup>6</sup> . . . . .    | + 34,0                 | 50,2                            | — 85,4                                       | — 171,4            |
| Propane, C <sup>3</sup> H <sup>8</sup> . . . . .   | + 97,0                 | 44,0                            | — 45,0                                       | —                  |
| Acétylène, C <sup>2</sup> H <sup>2</sup> . . . . . | + 36,5                 | 61,6                            | — 81,0                                       | (— 81,5)           |
| HCl . . . . .                                      | + 51,3                 | 86,0                            | — 83,7                                       | — 101,3            |
| AzH <sup>3</sup> . . . . .                         | + 130,0                | 115,0                           | — 33,5                                       | — 77,7             |
| C <sup>2</sup> Az <sup>2</sup> . . . . .           | + 124,0                | 61,7                            | — 21,0                                       | — 34,4             |
| SH <sup>2</sup> . . . . .                          | + 100,2                | 92,0                            | — 60,2                                       | — 83,0             |
| SeH <sup>2</sup> . . . . .                         | + 138,0                | 91,0                            | — 41,0                                       | — 68,0             |
| Cl . . . . .                                       | + 146,0                | 93,5                            | — 33,6                                       | — 102,0            |
| SO <sup>2</sup> . . . . .                          | + 155,4                | 78,9                            | — 10,1                                       | — 76,0             |
| CS <sup>2</sup> . . . . .                          | + 273,0                | 72,8                            | + 46,0                                       | — 112,8            |
| BFl <sup>3</sup> . . . . .                         | —                      | —                               | — 101,0                                      | — 127,0            |
| SiFl <sup>4</sup> . . . . .                        | — 1,5                  | 50,0                            | — 65,0<br>(1810 <sup>mm</sup> )              | — 77,0             |
| PFl <sup>3</sup> . . . . .                         | —                      | —                               | 95   | — 160              |
| PFl <sup>4</sup> . . . . .                         | —                      | —                               | — 75   | — 82               |
| PFl <sup>2</sup> O . . . . .                       | —                      | —                               | — 40   | — 68               |
| AzO <sup>2</sup> Fl . . . . .                      | —                      | —                               | — 63,5                                       | — 139              |
| Alcool . . . . .                                   | + 244,0                | 62,7                            | + 78,1                                       | — 112,3            |
| Chloroforme . . . . .                              | + 240,0                | 54,0                            | + 61,0                                       | — 71,0             |
| Ether . . . . .                                    | + 191,4                | 35,6                            | + 34,9                                       | — 117,6            |
| Toluène . . . . .                                  | + 320,8                | —                               | + 110,0                                      | — 94,2             |
| Acide fluorhydrique . . . . .                      | —                      | —                               | —  | — 92,3             |
| Hydrogène phosphoré . . . . .                      | + 52,8                 | 64,0                            | — 86,4                                       | — 133,0            |
| Hydrogène arsénié . . . . .                        | —                      | —                               | — 55,0                                       | — 119,0            |
| Hydrogène antimonié . . . . .                      | + 138,0                | 91,0                            | — 18,0                                       | — 91,5             |

## 7. Volatilizzazione dei corpi solidi

I corpi allo stato solido possono passare direttamente allo stato gassoso, sia che non si possa osservare la fase liquida intermedia, sia che questa fase non esista effettivamente. Il fenomeno inverso si chiama *sublimazione*. È molto possibile che tutti i corpi solidi si volatilizzino costantemente, liberando molecole alla loro superficie, seppure in quantità minime. Come prova indiretta dell'esistenza di un vapore che circonda i corpi solidi, si può invocare l'odore caratteristico di molti di loro. Zenghelis (1904) ha mostrato che gli ossidi metallici, anche molto difficilmente fondibili, si volatilizzano. Sospendendo, in un recipiente chiusi, un foglio d'argento al di sopra degli ossidi studiati, ha trovato che si formano col tempo leghe agli angoli del foglio; cioè, l'argento era attaccato dai vapori degli ossidi. In un secondo lavoro, Zenghelis (1907) ha studiato la volatilizzazione degli elementi (metalli e altri), degli ossidi, degli idrossidi e di numerosi sali, che erano ridotti in polvere. Gli elementi Pb, Zn, Sn, Ar, S, Sc, Te, e il fosforo rosso esercitavano un'azione evidente sul foglio d'argento. Moss ha mostrato che S si volatilizza alla temperatura ordinaria, conservando, in una posizione orizzontale, un tubo in vetro privo d'aria, che conteneva a una delle sue estremità un pezzo di zolfo; dopo 20 anni, allorché la temperatura del tubo non si era innalzata al di sopra di  $22^\circ$ , si sono formati piccoli cristalli ortorombici all'altra estremità del tubo, i quali, dopo cinque ulteriori anni, hanno raggiunto un diametro di  $0,2\text{ mm}$ . La pressione  $p'$  del vapore che circonda i corpi solidi, se si può parlare in forma generale di un tale vapore, è molto piccola alla temperatura ordinaria, per la grande maggioranza dei corpi. A temperature elevate, ad esempio nel forno elettrico, anche corpi come il carbone, la silice e il magnesio si volatilizzano. Abbiamo già parlato delle ricerche sull'ebollizione dei metalli. Kahlbaum ha osservato in Cu, Fe, Ag, Mg, Au, Zn, Cd, Bi e Pb una volatilizzazione dei metalli ancora solidi, che produceva, nelle parti più fredde del recipiente un deposito a forma di cristalli (sublimazione). Schuller ha pure osservato una volatilizzazione dell'argento solido. Kraft e Bergfeld hanno riconosciuto una volatilizzazione particolarmente forte in uno spazio privo d'aria, a temperature che si trovavano spesso a parecchie centinaia di gradi al di sotto della temperatura di fusione e in particolare per Cd a  $156,5^\circ$ , Zn a  $184^\circ$ , Bi a  $268^\circ$ , Pb a  $335^\circ$ , K a  $90^\circ$ , Na a  $140^\circ$ , Ag a  $680^\circ$ , Cu a  $960^\circ$ , Au a  $1070^\circ$ .

A temperature molto elevate, la pressione  $p'$  del vapore di corpi solidi può divenire una grandezza misurabile. Così, Sir W. Ramsay e Young sono riusciti per primi a misurare la pressione del vapore della canfora. Più tardi, la pressione di vapore di diversi corpi solidi è stata pure misurata da Anciewski, Allen (1900), Stelzner (1901), Niederschulte (1903), Speranski (1903), Kuster (1905), Barker (1910) e altri. Parleremo a parte dei lavori sulla pressione del vapore del ghiaccio. Allen ha studiato la pressione del vapore del rame e di quella della naftalina, di  $HgCl^2$ ,  $HgBr^2$ ,  $HgI^2$ , dello iodio, dell'acido arsenico, dell'acido salicilico, dell'antracene, dell'antrachinone, Niederschulte quello delle sostanze di  $Hg^2Cl^2$ . Ecco i valori trovati per la pressione  $p'$  del vapore della canfora:

| $t^\circ$  | Allen            | Niederschulte    |
|------------|------------------|------------------|
| $30^\circ$ | $0,24\text{ mm}$ | $0,26\text{ mm}$ |
| $70^\circ$ | $6,41\text{ mm}$ | $6,50\text{ mm}$ |

Stelzner ha dato i valori seguenti:

|                       |                  |                  |                   |                   |                   |                   |
|-----------------------|------------------|------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| $t = 97,4^\circ$      | $116,7^\circ$    | $135^\circ$      | $155^\circ$       | $175^\circ$       | $195^\circ$       | $205^\circ$       |
| $p' = 21,7\text{ mm}$ | $47,3\text{ mm}$ | $90,0\text{ mm}$ | $192,5\text{ mm}$ | $349,0\text{ mm}$ | $356,1\text{ mm}$ | $707,4\text{ mm}$ |

Per la pressione del vapore della naftalina, Stelzner ha trovato a  $35^\circ$  circa  $0,2\text{ mm}$ , a  $55^\circ$ , circa  $1,2\text{ mm}$  e a  $75,5^\circ$ ,  $5,4\text{ mm}$ . I valori di Allen sono i seguenti:

|                        |                   |                   |                   |                  |                  |                  |                  |
|------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| $t = 0^\circ$          | $20^\circ$        | $30^\circ$        | $40^\circ$        | $50^\circ$       | $60^\circ$       | $70^\circ$       | $75^\circ$       |
| $p' = 0,022\text{ mm}$ | $0,080\text{ mm}$ | $0,135\text{ mm}$ | $0,320\text{ mm}$ | $0,81\text{ mm}$ | $1,83\text{ mm}$ | $3,95\text{ mm}$ | $5,43\text{ mm}$ |

Barker (1919) ha ottenuto

|                        |                    |                   |                   |
|------------------------|--------------------|-------------------|-------------------|
| $t = 0^\circ$          | $20^\circ$         | $30^\circ$        | $40^\circ$        |
| $p' = 0,023\text{ mm}$ | $0,0644\text{ mm}$ | $0,164\text{ mm}$ | $0,378\text{ mm}$ |

Rolla (inizio nel 1910, non ancora pubblicato e richiamato solo da Barker) ha trovato, per la naftalina a  $0^\circ$ ,  $p' = 0,0088\text{ mm}$ . Speranski (1903) ha ottenuto il valore  $p' = 6,44\text{ mm}$  a  $80^\circ$ .

La pressione del vapore dello iodio è secondo Stelzner:

|                       |            |            |            |            |             |             |             |             |             |
|-----------------------|------------|------------|------------|------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| $t = 0^\circ$         | $20^\circ$ | $40^\circ$ | $60^\circ$ | $80^\circ$ | $100^\circ$ | $120^\circ$ | $140^\circ$ | $160^\circ$ | $180^\circ$ |
| $p' = 0,01\text{ mm}$ | $0,25$     | $1,16$     | $4,42$     | $15,9$     | $47,5$      | $116,5$     | $231,5$     | $412,2$     | $687,2$     |

Bacterm Hickey e Holmes (1907) hanno trovato pure per lo iodio:

|                        |            |            |            |            |            |            |            |            |
|------------------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| $t = 0^\circ$          | $15^\circ$ | $25^\circ$ | $30^\circ$ | $35^\circ$ | $40^\circ$ | $45^\circ$ | $50^\circ$ | $55^\circ$ |
| $p' = 0,030\text{ mm}$ | $0,131$    | $0,305$    | $0,469$    | $0,699$    | $1,025$    | $1,498$    | $2,154$    | $3,084$    |

Per la benzene solida, le pressioni di vapore seguenti sono state misurate:

|                        |                  |                   |                   |
|------------------------|------------------|-------------------|-------------------|
| $t = 77,5^\circ$       | $-20^\circ$      | $-10^\circ$       | $0^\circ$         |
| $p' = 0,014\text{ mm}$ | $5,79\text{ mm}$ | $13,92\text{ mm}$ | $25,31\text{ mm}$ |

Il primo numero è di Baker; gli altri sono stati dati da Regnault.

Citeremo alcuni numeri di Stelzner e Niederschulte, per la pressione di vapore dei sali di mercurio:

| $t^\circ$   | $HgCl^2$         | $HgBr^2$         | $HgI^2$           | $Hg^2Cl^2$        |
|-------------|------------------|------------------|-------------------|-------------------|
| $100^\circ$ | $0,10\text{ mm}$ | $0,09\text{ mm}$ | $0,023\text{ mm}$ | $0,009\text{ mm}$ |
| $140^\circ$ | $1,35\text{ mm}$ | $1,33\text{ mm}$ | $0,45\text{ mm}$  | $0,038\text{ mm}$ |
| $180^\circ$ | $9,80\text{ mm}$ | $9,80\text{ mm}$ | $3,51\text{ mm}$  | $0,45\text{ mm}$  |
| $220^\circ$ | $55,5\text{ mm}$ | $54,1\text{ mm}$ | $21,1\text{ mm}$  | —                 |

Speranski ha determinato la pressione di vapore di una serie di soluzioni solide, per esempio di naftolo  $\beta$  nella naftalina. Kuster ha studiato le soluzioni solide. Torneremo nell'ultimo capitolo su questi interessanti lavori.

Si può osservare la volatilizzazione dei corpi solidi a temperature superiori al punto di fusione, quando il corpo si trova a una pressione molto piccola e il vapore formato è rapidamente tolto, ad esempio, quando il corpo si trova sotto la campana di una macchina pneumatica costantemente in funzione. Carnelly ha mostrato che il ghiaccio si volatilizza rapidamente in tali condizioni. In questo caso, la fase liquida non è percepibile, poiché ogni particella di ghiaccio fuso vaporizza immediatamente; ma, al di sotto di  $0^\circ$ , il ghiaccio è circondato di vapore, la cui pressione è perfettamente misurabile; questa pressione è a  $-10^\circ$  ancora di circa  $2\text{ mm}$ .

Le formule generali (10-14,15,16) introdotte per il passaggio di una sostanza da uno stato a un altro, sono evidentemente applicabili anche al caso del passaggio diretto dallo stato solido a quello gassoso. Introduciamo qui le notazioni seguenti:  $\rho$  sarà il calore latente di vaporizzazione del liquido,  $\rho'$  il calore latente di fusione,  $\sigma$  il volume specifico del vapore saturo al di sopra del

liquido,  $\sigma'$  il volume specifico del vapore saturo al di sopra del corpo solido,  $s$  il volume specifico del liquido,  $s'$  quello del corpo solido,  $p$  la pressione di vapore al di sopra del liquido,  $p'$  al di sopra del corpo solido. Il calore latente di volatilizzazione del corpo solido è uguale a  $\rho + \rho'$ . Supponendo che il liquido possa essere soprafuso, possiamo considerare le pressioni  $p$  e  $p'$  a una stessa temperatura  $T$ . La formula (16) dà, per la vaporizzazione del liquido,

$$\rho = AT (\sigma - s) \frac{\partial p}{\partial t} \quad (11.76)$$

per la volatilizzazione del corpo solido

$$\rho + \rho' = AT (\sigma' - s') \frac{\partial p'}{\partial t} \quad (11.77)$$

A causa della piccolezza di  $s$  e  $s'$ , rispetto a  $\sigma$  e  $\sigma'$ , possiamo trascurare queste grandezze, o almeno porre  $s' = s$ . Si ha allora, per la volatilizzazione del corpo solido

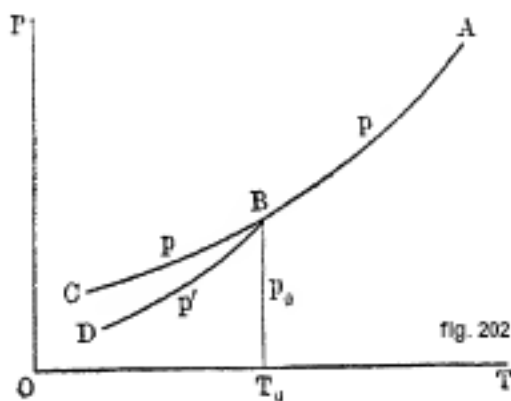
$$\rho + \rho' = AT (\sigma' - s) \frac{\partial p'}{\partial t} \quad (11.78)$$

Alla temperatura di fusione  $T_0$ , dobbiamo avere  $p = p' = p_0$  e  $\sigma = \sigma' = \sigma_0$ , poiché a questa temperatura le tre fasi coesistono, cioè, in uno spazio chiuso, si può avere a contatto reciproco la sostanza agli stati solido, liquido e gassoso, quest'ultimo appartenente a sua volta al corpo solido e al liquido; la pressione e il volume specifico della sostanza sotto forma di vapore sono rispettivamente  $p = p' = p_0$  e  $\sigma = \sigma' = \sigma_0$ .

Relativamente alla temperatura di fusione  $T_0$ , dove le tre fasi coesistono e dove le pressioni  $p, p'$ , così come i volumi specifici  $\sigma, \sigma'$  diventano gli stessi, dobbiamo fare un'osservazione molto importante. Questa è una temperatura perfettamente definita, che non coincide con quella della fusione ordinaria, benché essa non differisca che di molto poco. Sappiamo che la temperatura di fusione dipende dalla pressione normale di  $760 \text{ mm}$ ; la temperatura di fusione ordinaria  $T_0$ , dove coesistono l'una a fianco dell'altra le tre fasi si rapportano, al contrario alla pressione speciale  $p_0$ , che è la stessa per il vapore al di sopra del liquido e per quello al di sopra del solido. Ne segue evidentemente che per il ghiaccio e l'acqua ad esempio, la temperatura  $T_0$ , punto di fusione alla pressione  $p_0 = 4,6 \text{ mm}$ , è un poco al di sopra di  $0^\circ$ . Per altri corpi,  $T_0$  è in generale un poco più bassa del punto di fusione tabulare, che si riferisce alla pressione di  $760 \text{ mm}$ . Si vede, da quanto detto, che le tre fasi non possono coesistere (in uno spazio chiuso e in assenza di altri corpi che potrebbero diminuire il numero delle fasi) che a una temperatura determinata  $T_0$  e a una pressione definita  $p_0$ , cioè che vi è per esse solo uno stato possibile, rappresentato da un punto unico dal rapporto tra gli assi delle coordinate  $p, t$ . Questo è il celebre *punto triplo*, sul quale torneremo in dettaglio nell'ultimo capitolo.

Tutto quanto detto finora si basa sull'ipotesi che a altre temperature diverse da  $T_0$ , le pressioni  $p, p'$  sono differenti.

Regnault non ha potuto, nelle sue misure, osservare differenze tra le pressioni di vapore al di sopra del ghiaccio e al di sopra dell'acqua soprafusa, alle stesse temperature; ha trovato  $p = p'$  per la benzene e il bromuro di etile; ha pertanto supposto che si ha sempre  $p = p'$  a temperature uguali.



Tuttavia W. Thomson (1851) e Kirchhoff (1858) hanno mostrato che le curve  $p' = f_1(t)$  e  $p = f(t)$  non possono coincidere, poiché le loro tangenti nel punto  $T = T_0$ ,  $p = p' = p_0$  formano tra loro un certo angolo.

Supponiamo che la curva AB (fig. 202) rappresenti la tensione  $p$  del vapore saturo al di sopra del liquido, in funzione della temperatura  $T$ ; B è il punto triplo, cioè il punto di fusione alla pressione  $p_0$  del vapore che appartiene allo stesso tempo alla fase solida e a quella liquida. Il ramo BC dà la tensione  $p$  del vapore saturo al di sopra del liquido soprafuso; il ramo BD, la tensione del vapore  $p'$  al di sopra del corpo solido. Bisogna mostrare che si ha  $p' < p$ , cioè che la curva BD si trova al di sotto della curva BC. Ci basta a tale scopo stabilire che si ha al punto B

$$\frac{\partial p}{\partial t} < \frac{\partial p'}{\partial t}$$

cioè che in B, la tangente a BC forma con l'asse OT un angolo più piccolo della tangente a BD. Abbiamo nel punto B, per  $T = T_0$ ,  $\sigma = \sigma' = \sigma_0$ ; le (48) e (49) danno pertanto, introducendo  $E = 1/A$ ,

$$\frac{\partial p'}{\partial t} - \frac{\partial p}{\partial t} = \frac{\rho' E}{T_0 (\tau_0 - 1)} \quad (11.79)$$

vediamo che, essendo il secondo membro positivo,  $\frac{\partial p'}{\partial t} > \frac{\partial p}{\partial t}$  e che si ha pertanto  $p' > p$ . La formula (50) permette di calcolare la differenza  $\frac{\partial p'}{\partial t} - \frac{\partial p}{\partial t}$ , cioè la differenza tra gli incrementi delle pressioni  $p, p'$  alla temperatura  $T_0$ , essendo questi incrementi riferiti a un innalzamento di temperatura di  $1^\circ$ . Per il ghiaccio e l'acqua, si ha  $\rho' = 79$ ,  $T = 273$ ,  $\sigma_0 = 205$ ,  $E = 426$ ; la (50) dà pertanto

$$\frac{\partial p'}{\partial t} - \frac{\partial p}{\partial t} = 0,044 \text{ mm} \quad (11.80)$$

sarebbe più esatto adottare a destra il simbolo  $\text{mm}/1^\circ \text{C}$ , invece di  $\text{mm}$ .

Sir W. Ramsay e Young (1884 e 1887, il primo lavoro è stato critico per Helmholtz), Fischer (1886), Juhlin, Ferche (1891), Marvin, Thiesen e Scheel (1903) hanno studiato le pressioni di vapore  $p, p'$  per l'acqua e la benzene, al di sopra della sostanza liquida e di quella solida; hanno trovato che  $p, p'$  differiscono effettivamente l'uno dall'altro, ma divengono uguali per l'acqua e il ghiaccio a  $0^\circ$ , e per la benzene a  $5,3^\circ$ . Indichiamo qui sotto i valori numerici di Juhlin per l'acqua e il ghiaccio:

| $t$       | $p$ sopra l'acqua | $p$ sopra il ghiaccio |                   |
|-----------|-------------------|-----------------------|-------------------|
|           |                   | osservato             | calcolato         |
| $0^\circ$ | $4,6\text{ mm}$   | $4,6\text{ mm}$       | —                 |
| $-2$      | $3,995\text{ mm}$ | $3,916\text{ mm}$     | $3,918\text{ mm}$ |
| $-4$      | $3,450\text{ mm}$ | $3,321\text{ mm}$     | $3,318\text{ mm}$ |
| $-6$      | $2,973\text{ mm}$ | $2,808\text{ mm}$     | $2,804\text{ mm}$ |
| $-8$      | $2,558\text{ mm}$ | $2,374\text{ mm}$     | $2,366\text{ mm}$ |
| $-10$     | $2,191\text{ mm}$ | $1,997\text{ mm}$     | $1,993\text{ mm}$ |

Thiesen e Scheel (1900) hanno dato come valore più probabile della pressione  $p_0$  a  $0^\circ$ :

$$p_0 = 4,579\text{ mm} \quad (11.81)$$

Kolacek e Wullner hanno stabilito una formula per il rapporto  $p/p'$ , partendo dalla formula di Hertz, di cui parleremo nel capitolo seguente. La forma di Kolacek è

$$\log \frac{p}{p'} = a \log \frac{T_0}{T} + b \frac{T_0 - T}{T} \quad (11.82)$$

dove  $a, b$  sono costanti, che dipendono dalle proprietà della sostanza. Per l'acqua e il ghiaccio, si ha  $a = 4,5342$ ,  $b = -1,8765$ ; è grazie a questi valori che sono stati ottenuti i valori dell'ultima colonna, che, come si vede, concordano molto bene con quelli osservati.

Juhlin e Marvin hanno misurato la pressione di vapore  $p'$  al di sopra del ghiaccio fino a  $-50^\circ$ . Scheel ha dato, come valore medio di queste misure, riferendolo al numero (50,b) a  $0^\circ$ :

$$\begin{array}{cccccc} t = 0^\circ & -10^\circ & -20^\circ & -30^\circ & -40^\circ & -50^\circ \\ p' = 4,579\text{ mm} & 1,974 & 0,787 & 0,292 & 0,104 & 0,034 \end{array}$$

Thiesen (1899) ha stabilito per  $p, p'$  due formule; al di sopra del ghiaccio

$$\lg \frac{p}{p_0} = C \frac{t}{T} \quad (11.83)$$

al di sopra dell'acqua:

$$\lg \frac{p}{p_0} = \frac{t}{T} (a - bt + ct^2) \quad (11.84)$$

$p_0$  è la pressione di vapore a  $0^\circ$ ,  $t$  la temperatura calcolata del punto di congelamento,  $T = t + 273$  la temperatura assoluta,  $C, a, b, c$  costanti:  $\lg$  indica il logaritmo di Briggs. Si deve prendere per  $p_0$  il valore (50,b). Scheel (1903) ha mostrato che le formule di Thiesen sono in buon accordo con le osservazioni. In un lavoro ulteriore (1905), Scheel ha impiegato altre formule, che risultano da quelle date da Hertz, cioè

$$\begin{cases} \lg p &= 23,58652 - 5 \lg T - \frac{2933,45}{T} \\ \lg p' &= 11,4796 - 0,4 \lg T - \frac{2687,4}{T} \end{cases} \quad (11.85)$$

Queste formule sono in accordo anche molto buono con le osservazioni. Uno studio molto preciso è poi stato pubblicato da Scheel e Heuse (1909); essi hanno trovato per  $p_0$  il valore  $4,5788\text{ mm}$ , che concorda perfettamente con la (50,b), e hanno inoltre misurato  $p$  fino a  $-15,3^\circ$  e  $p'$  fino a  $-67,9^\circ$ . Indicheremo alcuni dei loro valori: per l'acqua

$$\begin{array}{cccccc} t = 0^\circ & -5^\circ & -10^\circ & -15^\circ & -16^\circ \\ p = 4,579\text{ mm} & 3,171\text{ mm} & 2,160\text{ mm} & 1,445\text{ mm} & 1,331\text{ mm} \end{array}$$

e per il ghiaccio

|                         |             |             |             |             |             |             |             |
|-------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| $t = 0^\circ$           | $-10^\circ$ | $-20^\circ$ | $-30^\circ$ | $-40^\circ$ | $-50^\circ$ | $-60^\circ$ | $-68^\circ$ |
| $p' = 4,579 \text{ mm}$ | 1,9630      | 0,7840      | 0,2880      | 0,0960      | 0,02960     | 0,00730     | 0,0008      |

Si ottiene per mezzo di questi numeri che i risultati di Scheel e Heuse possono essere molto ben rappresentati dalla formula

$$\lg \frac{p'}{p_0} = 8,891 \frac{t}{252 + t} \quad (11.86)$$

o dalla formula

$$\lg \frac{p'}{p_0} = 9,632 (1 - 1,00035t) \frac{t}{T} \quad (11.87)$$

queste due formule sono analoghe alla (51,a).

Infine Nernst (1909) ha misurato la grandezza  $p'$ ; dai suoi risultati, solo tre valori sono finora stati pubblicati, cioè:

|                         |                     |                    |
|-------------------------|---------------------|--------------------|
| $t = -30^\circ$         | $-40^\circ$         | $-50^\circ$        |
| $p' = 0,291 \text{ mm}$ | $0,0962 \text{ mm}$ | $0,301 \text{ mm}$ |

L'accordo con i valori sopra indicati di Scheel e Heuse è notevole. Nernst ha dato la formula generale

$$\lg p' = -\frac{2611,7}{T} + 1,75 \lg T - 0,00210T + 6,5342$$

Siccome  $p, p'$  tendono a zero, quando la temperatura di abbassa, vi deve essere una temperatura per la quale la differenza  $p - p'$  diviene massima. Thiesen ha mostrato che, per l'acqua e il ghiaccio, questo massimo si ha per  $t = -11,7^\circ$ ; a questa temperatura, si ha  $p = 1,873$   $p' = 1,672$  e quindi il massimo  $p - p' = 0,201 \text{ mm}$ . Scheel e Heuse (1909) hanno trovato che il massimo di  $p - p'$  si ha a  $-11,7^\circ$  ed è uguale a  $0,2 \text{ mm}$ .

Le ricerche di Ferche hanno dato per la benzene a  $t_0 = 5,6^\circ$ , la pressione comune  $p_0 = p = p' = 35,5 \text{ mm}$  e inoltre

$$\frac{\partial p'}{\partial t} - \frac{\partial p}{\partial t} = 0,523 \text{ mm}$$

per  $t = 5,0^\circ$ , mentre si ottiene  $0,541 \text{ mm}$  dalla formula (50).

Il punto triplo dell'acido carbonico si trova a  $-56,24^\circ$ , a una pressione di  $5,1 \text{ mm}$ ; alla pressione di una atmosfera e al di sotto, l'acido carbonico solido può solo esistere. Du Bois e Wills (1899) hanno trovato le tensioni di vapore  $p'$  seguenti per l'acido carbonico solido:

|                       |               |               |             |             |              |              |              |
|-----------------------|---------------|---------------|-------------|-------------|--------------|--------------|--------------|
| $t = -77^\circ$       | $-79,2^\circ$ | $-81,5^\circ$ | $-85^\circ$ | $-95^\circ$ | $-102^\circ$ | $-112^\circ$ | $-124^\circ$ |
| $p' = 885 \text{ mm}$ | 760           | 638           | 510         | 225         | 110          | 40           | 5            |

Kuenen e Robson hanno ottenuto i valori seguenti (metri di mercurio):

|                 |             |             |             |                |
|-----------------|-------------|-------------|-------------|----------------|
| $t = -60^\circ$ | $-65^\circ$ | $-70^\circ$ | $-75^\circ$ | $-78,32^\circ$ |
| $p' = 3,02$     | 2,11        | 1,43        | 0,97        | 0,76 (1 atm)   |

Zeleny e R. H Smith (1906) hanno misurato  $p'$  al di sopra dell'acido carbonico solido e liquido, variando la temperatura in  $CO^2$  liquido tra  $-7^\circ$  e  $-65,5^\circ$ , in  $CO^2$  solido tra  $-56,4^\circ$  e  $-134^\circ$ ; si sono serviti per le misure di un termoelemento Ni-Fe. Hanno trovato il punto triplo a  $-56,4^\circ$  e con una pressione di  $5,11 \text{ atm}$ . Diamo alcuni dei loro risultati:

| $t$           | $p' atm$ | $t$         | $p mm'$ |
|---------------|----------|-------------|---------|
| $-59,4^\circ$ | 5,11     | $-80^\circ$ | 657     |
| $-60$         | 3,92     | $-85$       | 435     |
| $-65$         | 2,78     | $-90$       | 288     |
| $-70$         | 1,88     | $-100$      | 119     |
| $-75$         | 1,286    | $-110$      | 43      |
| $-78,2$       | 1        | $-120$      | 14      |
|               |          | $-130$      | 2,5     |
|               |          | $-134$      | 1,0     |

In un altro lavoro, I. e A. Zeleny (1906) hanno misurato la pressione di vapore sopra la  $CO^2$  solida e sopra una miscela di quest'ultima con l'alcool e l'etere, tra  $-77^\circ$  e  $-116,7^\circ$ . Hanno trovato per queste tre sostanze le stesse pressioni di vapore tra  $840 mm$  e  $20 mm$ . Infine, Nernst (1908) ha similmente misurato  $p'$  per l'acido carbonico solido; ha ottenuto i valori seguenti:

|                  |              |              |              |              |
|------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| $t = -138^\circ$ | $-142^\circ$ | $-146^\circ$ | $-150^\circ$ | $-154^\circ$ |
| $p' = 0,600 mm$  | 0,278        | 0,123        | 0,050        | 0,024        |

Falck (1908) ha mostrato che i risultati di Zeleny e R. H. Smith e quelli di Nernst sono in buon accordo con la formula di Nernst. Questa formula si scrive, per l'acido carbonico liquido

$$\lg p = -\frac{4970}{4,571T} + 1,75 \lg T - \frac{0,03239T}{4,571} + 3,17$$

e per l'acido carbonico solido

$$\lg p' = -\frac{6000}{4,571T} + 1,75 \lg T - \frac{0,009983T}{4,571} + 3,17$$

I numeri 4,571 e 1,74 sono indipendenti dalla sostanza.

Speranski ha misurato la pressione di vapore al di sopra della naftalina solida e liquida: ha trovato, alla temperatura di  $79,9^\circ$  del punto triplo

$$\frac{\partial p'}{\partial t} - \frac{\partial p}{\partial t} = 0,133 mm$$

mentre la formula (50) dà  $0,118 mm$

## 8. Dissociazione

Abbiamo considerato in precedenza in dettaglio il caso in cui un gas si dissocia in due o più gas. Non ci possiamo qui soffermare su tutti i casi possibili di dissociazione; se ne troverà l'esposizione nelle opere di Duhem, Passalski, Nernst e altri, e ci limiteremo a trattare la *dissociazione di un corpo solido, che si scompone in un altro corpo solido e in gas*. Questo è l'esempio classico della scomposizione di  $CaCO^2$  in  $CaO$  e  $CO^2$ , che è stato studiato da G. Aimé (1837), poi da Debray (1867) e particolarmente da Le Chatellier (1886). Si constata che la pressione  $p$  dell'acido carbonico è una funzione ben definita della temperatura  $t$ . Quando si scalda  $CaCO^2$  fino a una certa temperatura  $t$ , si ottiene una pressione determinata di  $CO^2$ ; quando si scalda, fino alla temperatura  $t$ ,  $CaO$  circondato di acido carbonico, quest'ultimo è assorbito finché la pressione diviene uguale a  $p$ . Le formule generali (14), (15) e (16) sono applicabili a questo passaggio da uno stato a un altro, di modo che si ha

$$\rho = AT(\sigma - s) \frac{\partial p}{\partial t} \quad (11.88)$$



dove  $\rho$  indica il calore latente di dissociazione (riferito a un grammo-molecola di sostanza),  $\sigma$  e  $s$  i volumi specifici rispettivi di una grammo-molecola del gas e della sostanza solida,  $\sigma - s$  l'aumento di volume totale nella dissociazione di una grammo-molecola della sostanza considerata. La formula (52) è stata stabilita per la prima volta da Horstmann. È interessante dedurla dalla teoria del potenziale termodinamico, così come abbiamo introdotto la formula corrispondente per la fusione. Siano  $n_1, n_2, n_3$  i numeri rispettivi di grammi-molecole delle tre sostanze,  $CaCO^3, CaO, CO^2$  per esempio:  $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3$  i potenziali di una grammo-molecola di ciascuna di esse, di modo che il potenziale  $\Phi$  del sistema è

$$\Phi = n_1\varphi_1 + n_2\varphi_2 + n_3\varphi_3 \quad (11.89)$$

La condizione di equilibrio del sistema è  $d\Phi = 0$ , cioè

$$\varphi_1 dn_1 + \varphi_2 dn_2 + \varphi_3 dn_3 = 0$$

I numeri  $dn_1, dn_2, dn_3$  devono essere proporzionali ai numeri  $\nu_1, \nu_2, \nu_3$  che indicano quante molecole di ciascuna sostanza si formano nella dissociazione; nel caso  $CaCO^3 = CaO + CO^2$ , abbiamo  $\nu_1 = -1, \nu_2 = 1, \nu_3 = 1$ ; in forma generale

$$\nu_1\varphi_1 + \nu_2\varphi_2 + \nu_3\varphi_3 = 0$$

Quando  $p$  e  $t$  variano infinitamente poco, questa somma deve restare uguale a zero, ciò che dà

$$\left( \nu_1 \frac{\partial \varphi_1}{\partial p} + \nu_2 \frac{\partial \varphi_2}{\partial p} + \nu_3 \frac{\partial \varphi_3}{\partial p} \right) dp + \left( \nu_1 \frac{\partial \varphi_1}{\partial t} + \nu_2 \frac{\partial \varphi_2}{\partial t} + \nu_3 \frac{\partial \varphi_3}{\partial t} \right) dt = 0$$

ma si ha  $\frac{\partial \varphi_1}{\partial t} = Av_1$ , e  $\frac{\partial \varphi_2}{\partial t} = -s$ , dove  $12$  indica il volume,  $s$ , l'entropia di una grammo-molecola. Si ha pertanto

$$A(\nu_1 v_1 + \nu_2 v_2 + \nu_3 v_3) dp - (\nu_1 s_1 + \nu_2 s_2 + \nu_3 s_3) dt = 0$$

ora,  $\nu_1 v_1 + \nu_2 v_2 + \nu_3 v_3$  è uguale alla variazione  $\sigma - s$  del volume, nella dissociazione di una grammo-molecola;  $\nu_1 s_1 + \nu_2 s_2 + \nu_3 s_3$  è uguale alla variazione dell'entropia del sistema, nelle stesse condizioni; la variazione dell'entropia è uguale al calore assorbito  $\rho$ , diviso per la temperatura assoluta: otteniamo così l'equazione

$$A(\sigma - s) dp = \frac{\rho}{T} dt$$

che è identica alla (42).



# 12 Proprietà dei vapori saturi. Igrometria

## 1. Introduzione

Di solito si chiama vapore qualsiasi sostanza allo stato gassoso, che è a saturazione, cioè che ha la più grande tensione possibile alla temperatura data, o che non è lontana dalla saturazione e differisce molto, nelle sue proprietà, da un gas perfetto. Il concetto di vapore saturo è ben definito; lo stesso non vale per la nozione di vapore non saturo, e non si può tracciare un limite scientifico tra un tale vapore e un gas. a meno che la temperatura critica non sia accettata come tale, cosa peraltro scomoda dal punto di vista pratico per i motivi esposti in precedenza. Delle due proprietà di un vapore, cioè che è prossimo alla liquefazione e che non segue le leggi di Mariotti e Gay-Lussac, la prima è di gran lunga la più importante, come vedremo in seguito. Da un lato abbiamo visto che le deviazioni manifestate dai gas, l'aria stessa per esempio, rispetto alla legge di Mariotti, erano molto sensibili, eppure non è parso necessario includere lo studio dei fenomeni corrispondenti in quello dei vapori. D'altra parte, in determinate condizioni, quando la loro densità è molto bassa, si può ammettere che i vapori seguono approssimativamente le due leggi fondamentali di un gas perfetto. È così, per esempio, per il vapore acqueo a  $0^\circ$  e per il vapore di mercurio a temperatura inferiore a  $100^\circ$ . Abbiamo visto che un chilogrammo di vapore acqueo saturo a  $0^\circ$  occupa un volume di circa  $210\text{ m}^3$ ; la sua densità è 210000 volte inferiore a quella dell'acqua e circa 300 volte inferiore a quella dell'aria.

Chiameremo talvolta i vapori non saturi *vapori surriscaldati*, perché si trovano a una temperatura superiore a quella alla quale la quantità di sostanza presente satura lo spazio dato.

Parleremo più avanti delle proprietà dei vapori che si liberano dalle soluzioni; introdurremo anche soluzioni, miscele di liquidi mescolabili in tutte le proporzioni.

## 2. Metodi di determinazione della tensione dei vapori saturi

La pressione del vapore saturo di una data sostanza è una funzione della temperatura; indicheremo questa funzione con  $p = f(t)$ .

Quando lo spazio occupato dal vapore ha in luoghi diversi temperature disuguali, ad esempio  $t = t_1$  in un punto A,  $t = t_2$  in un altro B, con  $t_1 < t_2$ , la pressione del vapore deve avere, in tutto lo spazio, la pressione  $p_1$  corrispondente alla temperatura più bassa  $t_1$ . Infatti, da un lato la tensione del vapore non può essere diversa in luoghi diversi dello stesso spazio chiuso, dall'altro la tensione nel punto A, dove  $t = t_1$ , non può essere maggiore di  $p_1$ . Ma allora il vapore in B non è saturo e, se del liquido è in B, vaporizza continuamente; la tensione in B è maggiore di  $p_1$  della piccolissima quantità  $\Delta p_1$ , per cui il vapore va costantemente verso A, dove immediatamente condensa. Si ha così una distillazione del liquido da B ad A; l'equilibrio si stabilisce quando tutto il liquido è passato da B ad A. La grandezza  $\Delta p_1$  è comunque estremamente piccola, a patto che non sia necessario fare una grande differenza di pressione per far passare il vapore da B ad A, cosa che accade, ad esempio, quando A e B sono collegati tra loro da tubi lunghi e stretti. Il metodo ordinario di distillazione dei liquidi si basa sul principio precedente.

Knudsen (1910) ha mostrato che l'uguaglianza di pressione in due serbatoi in comunicazione, che sono rispettivamente a diverse temperature assolute  $T_1, T_2$ , non si ottiene, se la larghezza del tubo di comunicazione è molto piccola rispetto al cammino medio delle molecole. Se  $p_1, p_2$

sono le pressioni, si ottiene, invece di  $p_1 = p_2$ , l'equazione

$$p_1 : p_2 = \sqrt{T_1} : \sqrt{T_2}$$

Quando il vapore soddisfa le leggi di un gas perfetto e  $\delta_1, \delta_2$  sono le densità nei due serbatoi, si trova, invece di  $\delta_1 : \delta_2 = \sqrt{T_2} : \sqrt{T_1}$ , l'equazione

$$\delta_1 : \delta_2 = \sqrt{T_2} : \sqrt{T_1}$$

D'altronde, questi interessanti risultati possono essere importanti solo se la densità di vapore è molto bassa e se il tubo di comunicazione ha un diametro estremamente piccolo, cosa che nella pratica non accade mai. Citiamo qui il recente lavoro di Knudsen, per le notevoli conclusioni che contiene.

Molte ricerche sperimentali sono state fatte per determinare come la pressione di vapore saturo  $p$  di un dato liquido dipenda dalla temperatura  $t$ . I risultati forniscono una serie di numeri  $p$ , corrispondenti a diverse temperature  $t$ . Si è cercato, con l'aiuto di questi numeri, di esprimere la grandezza  $p$  in funzione di  $t$  mediante formule empiriche, sulle quali torneremo più avanti. Ma inoltre, molti autori hanno cercato di dedurre da considerazioni teoriche la forma generale della funzione  $p = f(t)$ ; resta poi da confrontare la formula stabilita teoricamente con i numeri dati dall'esperienza. Di seguito indicheremo anche alcune di queste formule teoriche.

Esistono tre metodi per la misura sperimentale dei corrispondenti valori della tensione  $p$  e della temperatura  $t$ ; questi sono il metodo statico, il metodo dinamico e il metodo isotermico (studio delle isoterme).

Il *metodo statico* si basa sulla misura della pressione del vapore saturo a contatto con un eccesso di liquido, a una determinata temperatura  $t$  regolabile a piacere. La tensione  $p$  si misura con l'abbassamento della colonna di mercurio nel tubo barometrico (fig. 203), che si verifica quando si introduce abbastanza liquido nel vuoto di Torricelli, purché lo spazio sopra il mercurio sia riempito di vapore saturo e rimanga ancora una certa quantità di liquido non vaporizzato. La tensione  $p$  è determinata dalla differenza tra le altezze delle colonne di mercurio in A e B, supponendo che A e B siano alla stessa temperatura  $t$ . Occorre effettuare una correzione relativa alla pressione della colonna di liquido rimanente alla tensione  $p$  e ridurre il dislivello delle altezze delle colonne di mercurio da  $t^\circ$  a  $0^\circ$ .

Il *metodo dinamico* si basa sulla misura della temperatura di ebollizione  $t$  del liquido, che è alla pressione determinato  $p$  liberamente regolabile. Sappiamo che alla temperatura di ebollizione di un liquido, la tensione del vapore saturo di questo liquido è uguale alla pressione sotto la quale si trova il liquido, e, di conseguenza, la misura della pressione  $p$  e il punto di ebollizione  $t$  fornisce una coppia di valori corrispondenti delle quantità corrispondenti alle grandezze legate dall'equazione ricercata  $p = f(t)$ .

Regnault ha dimostrato che i due metodi danno esattamente gli stessi risultati, purché si prendano liquidi perfettamente puri. La minima traccia di sostanza estranea può avere una grande influenza, in particolare sui risultati ottenuti con il metodo statico, come ha dimostrato tra gli altri Tamman. Nel 1883 sorse una lunga controversia tra Kahlbaum da un lato e Ramsay e Young dall'altro; il primo ha affermato che i metodi statici e dinamici danno risultati abbastanza diversi, ma alla fine ha dovuto abbandonare questa opinione.

Esiste ancora un *terzo metodo*, che fornisce non solo la tensione  $p$ , ma anche il volume specifico  $\sigma$  del vapore saturo; fornisce, in particolare alle alte temperature, risultati molto precisi e può essere chiamato metodo isotermico (studio delle isoterme). Consiste nella determinazione del

Figura 12.1: \*



Fig. 203

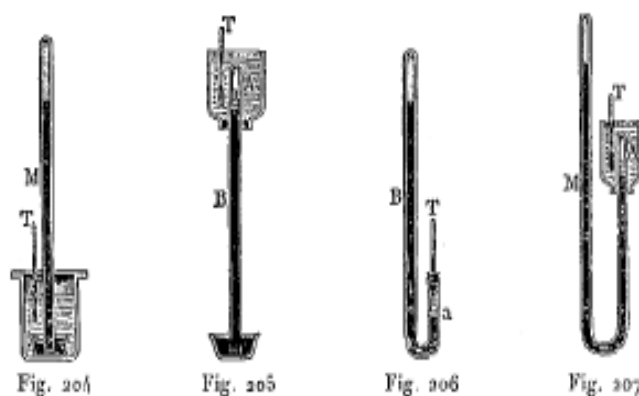
rapporto tra la tensione  $p$  ed il volume del vapore non saturo a temperatura costante. Questa relazione può essere rappresentata da una curva, se si prendono  $v, p$  come coordinate. Ogni curva è un'isoterma, che corrisponde ad una determinata temperatura  $t$ . Per grandi valori di  $v$  e piccoli valori di  $p$  l'isoterma devia poco da un'iperbole, poiché la sua equazione difficilmente differisce da  $pv = cost$ . Al diminuire del volume  $v$  e all'aumentare della tensione  $p$ , la curva si discosta sempre più dall'iperbole; ad un certo punto presenta un'interruzione e diventa una retta parallela all'asse  $v$ , cioè la sua equazione è allora  $p = cost$ ; la tensione di conseguenza non dipende più dal volume, la cui diminuzione provoca solo la condensazione di una parte del vapore. Le coordinate del punto, dove la curva è interrotta, sono i valori di  $p$  e  $\sigma$  per il vapore saturo alla temperatura corrispondente all'isoterma considerata. Questo metodo è stato impiegato prima da Andrews e poi in particolare da Amagat in Francia, Ramsay e Young in Inghilterra e Battelli in Italia.

### 3. Misure della tensione dei vapori saturi prima di Regnault (1843).

Tra le determinazioni sperimentali della tensione  $p$  dei vapori saturi, quelle relative al vapore acqueo hanno un particolare interesse, soprattutto per la tecnica.

Le prime misure di questa grandezza sono state effettuate da Ziegler (1759); pose in una pentola di Papin un recipiente con mercurio, dal quale usciva un tubo aperto M (fig. 204) attraversante il coperchio della pentola; l'altezza della colonna di mercurio in M e il termometro T determinavano la tensione  $p$  e la temperatura  $t$ .

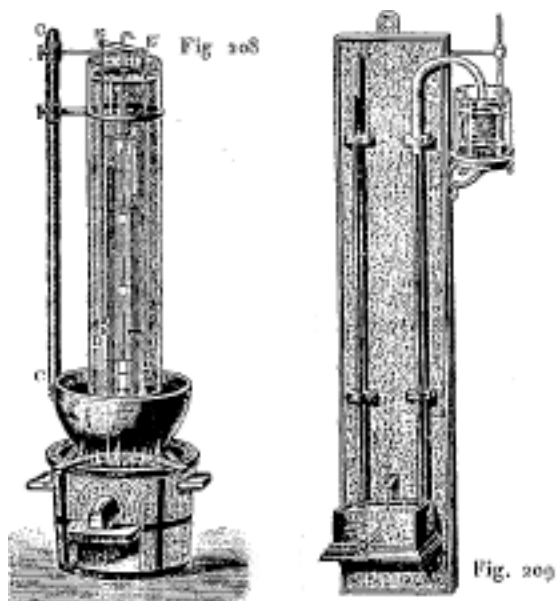
Bétancourt (1792) e Watt (1814) hanno effettuato misure con lo stesso metodo molto inesatto. Watt ha introdotto per la prima volta dell'acqua sopra la colonna di mercurio del barometro B (fig. 206); ha circondato d'acqua la parte superiore A del recipiente, la cui temperatura era misurata per mezzo di un termometro. Southern ha usato lo stesso metodo. Si possono pure ricordare qui le ricerche di Kaemtz, che ha confrontato, per diversi anni, le indicazioni di due barometri, uno dei quali conteneva una certa quantità d'acqua al di sopra del mercurio; le temperature variavano da  $-19^\circ$  a  $+26^\circ$ .



G. C. Schmidt (1800) ha immaginato un nuovo metodo: nel ramo corto  $a$  (fig. 206) di un barometro a sifone, si trova il liquido oggetto di studio; per ebollizione viene espulsa tutta l'aria contenuta nel ramo, dopodiché viene chiuso ermeticamente con un tappo attraverso il quale passa il termometro T. In  $a$  resta solo il vapore, di cui si misura la tensione dalla differenza tra le altezze delle colonne di mercurio in B e G. Ure (1818) ha proceduto in modo un poco diverso: allungava il ramo corto del barometro a sifone (fig. 207), introduceva il liquido in A e circondava la parte superiore del barometro di un recipiente contenente acqua; versando mercurio in M, si poteva mantenere il mercurio nell'altro ramo a un livello costante. La tensione cercata  $p$  è  $H + h$ , dove  $H$  è la pressione atmosferica,  $h$  la differenza delle altezze del mercurio nel ramo

aperto e nel ramo chiuso; nella figura,  $h$  è positivo. Arzberger e Christian hanno effettuato misure puramente tecniche, determinando il carico su una valvola che il vapore può sollevare a diverse temperature.

Per la prima volta Dalton ha circondato due barometri, per tutta la loro lunghezza, con acqua la cui temperatura poteva essere variata per riscaldamento. Il suo dispositivo è rappresentato dalla figura 208;  $b$  è un normale barometro,  $a$  contiene al di sopra del mercurio una certa quantità di liquido. Entrambi i barometri sono circondati da un manicotto di vetro riempito d'acqua. L'intero dispositivo è riscaldato dal basso;  $EE'DD'$  è un agitatore. Il difetto di questo metodo riguarda l'impossibilità di mantenere una temperatura uniforme in tutta la colonna d'acqua.



La pressione di vapore a temperature inferiori a  $0^\circ$  è stata misurata per la prima volta da Gay-Lussac; ha utilizzato la proprietà dei vapori di assumere, in tutte le parti di un ambiente chiuso e non uniformemente riscaldato, la tensione corrispondente alla temperatura più bassa prevalente in quello spazio. Il suo apparato è mostrato in figura 209;  $AB$  è un normale barometro.

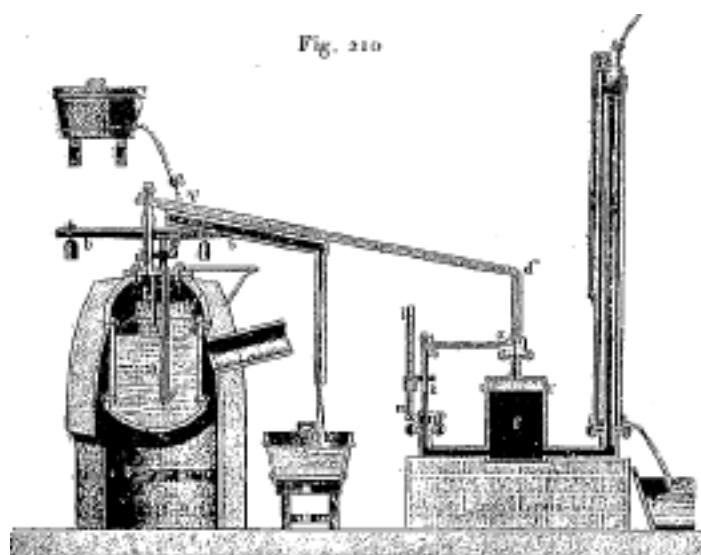
$CD$  un secondo barometro il cui tubo è a gomito e termina con un serbatoio sferico  $E$ ; quest'ultimo contiene il liquido studiato ed è in una miscela refrigerante ghiaccio e sale da cucina; lo svantaggio di questa miscela è la difficoltà di mescolarla per ottenere una temperatura uniforme. La tensione cercata  $p$  è determinata dalla differenza tra le altezze delle colonne di mercurio  $A$  e  $C$  nei due barometri.

Nel 1830 apparve il lavoro di Dulong e Arago, che hanno determinato, in qualità di delegati dell'Accademia delle Scienze di Parigi, la tensione del vapore acqueo fino a una pressione di  $24 \text{ atm}$ , cioè fino ad una temperatura di  $224^\circ$ . La disposizione dei dispositivi di Dulong e Arago, impiegati con il metodo di osservazione del punto di ebollizione  $t$  dell'acqua a pressioni diverse, è rappresentato dalla fig. 210. L'acqua bolliva in una caldaia  $a$ ; il carico  $bb'$  della valvola di sicurezza posta sul coperchio della caldaia poteva essere modificato; il coperchio era attraversato da due canne di fucile  $L$  e  $F$ , che affondavano la prima al centro del generatore, la seconda in basso; ambedue contenevano mercurio nel quale erano immersi due termometri, i quali, protetti dalla pressione dalla resistenza dei tubi, prendevano e misuravano la temperatura, uno dell'acqua, l'altro del vapore nella caldaia. Dal coperchio partiva anche un tubo  $dd'd''x$ , che portava a un manometro  $fG$ ; il tubo  $G$ , chiuso superiormente, conteneva aria, il cui volume determinava la tensione del vapore. Questa tensione si trasmetteva dall'acqua che riempiva l'intero tubo  $d'd''x$  e lo spazio  $tt'$  sopra il mercurio in  $f$ . Un tubo di vetro  $po$ , unito dal tubo  $ox$  a  $d''x$ , è stato utilizzato per determinare il livello  $k$  del mercurio nel recipiente  $f$ . L'acqua alla sommità del

tubo da  $d'd''$  era costantemente raffreddata da una corrente d'acqua  $V$ . Da questa descrizione, si vede che il vapore esercitava una pressione sull'acqua in  $d''$ ; questa era una possibile causa di errore, perché la temperatura in  $d'$  era inferiore a quella della caldaia e, di conseguenza, anche la tensione del vapore doveva essere ovunque un po' inferiore alla tensione corrispondente alla temperatura dell'acqua e del vapore nella caldaia stessa.

Una commissione di scienziati americani riprodusse nel 1830 gli esperimenti di Dulong e Arago, ma giunse a risultati notevolmente differenti da quelli dei fisici francesi; a  $180^\circ$ , ad esempio, la differenza era già di  $0,65 \text{ atm}$ , cioè  $500 \text{ mm}$  di colonna di mercurio.

Non ci soffermeremo sui lavori di Despretz (dal 1821 al 1822) e di Plücker (1854).



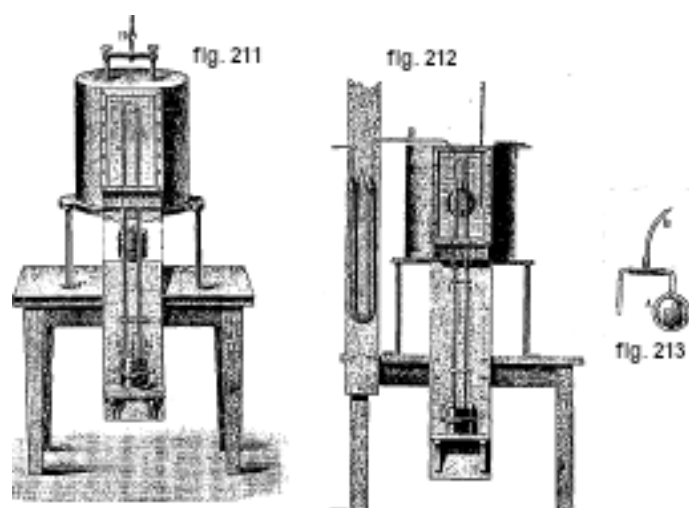
#### 4. Misure della tensione di vapore saturo di Regnault e di Magnus

Regnault e Magnus hanno eseguito quasi contemporaneamente nel 1843 le loro ricerche classiche; il primo ha determinato la tensione  $p$  del vapore acqueo a temperature comprese tra  $-32^\circ$  e  $+230^\circ$  e il secondo a temperature comprese tra  $-20^\circ$  e  $+110^\circ$ .

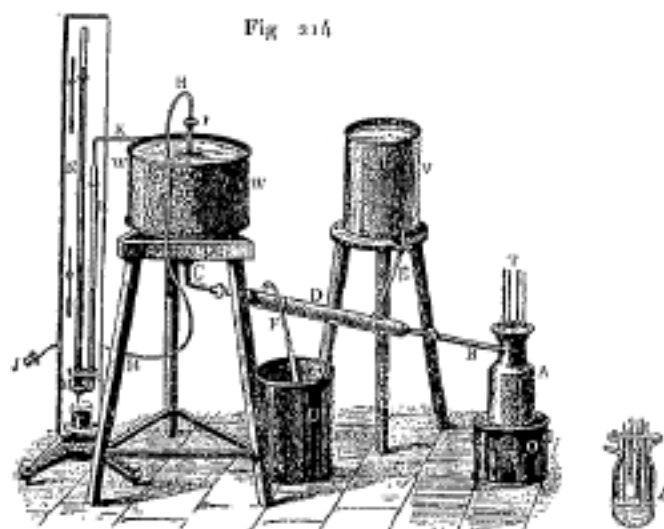
Regnault ha utilizzato tre diversi metodi.

1. Per temperature inferiori a  $0^\circ$ , utilizzò il metodo del Gay-Lussac (fig. 209) ma prendendo l'indispensabile accortezza di preparare una miscela liquida di raffreddamento (cloruro di calcio e neve), di conseguenza facile da agitare.

2. Per temperature da  $0^\circ$  a  $50^\circ$ , ha utilizzato il metodo Dalton (fig. 208), notevolmente migliorato. La figura 211 rappresenta uno dei vari apparati costruiti da Regnault a tale scopo, non occorre descriverlo per capirlo. Il riscaldamento dell'acqua è prodotto da una lampada ad alcool, che si alza o si abbassa a piacimento, il che permette di raggiungere temperature più o meno elevate. In un'altra serie di esperimenti, Regnault ha utilizzato un dispositivo in cui uno dei tubi era piegato e dotato di un serbatoio sferico A (fig. 212). In questo serbatoio è stata preventivamente posta una piccola ampolla, rappresentata nella figura 213, contenente il liquido in esame. Tra la sfera A, il tubo barometrico, era inserito un piccolo barilotto metallico, il cui ramo laterale riceveva un tubo B, collegandosi con un apparecchio essiccante con una macchina pneumatica. Regnault iniziò pompando ripetutamente aria dal tubo barometrico, sostituendola ogni volta con aria secca; dopo aver creato il vuoto più perfetto possibile, chiuse il tubo di comunicazione B alla lampada e determinò la pressione dell'aria rimasta nella sfera A. Scaldando allora la sfera, fece scoppiare la piccola ampolla; parte del liquido in essa contenuto vaporizzava, il vapore così formato sommava la sua tensione a quella dell'aria.



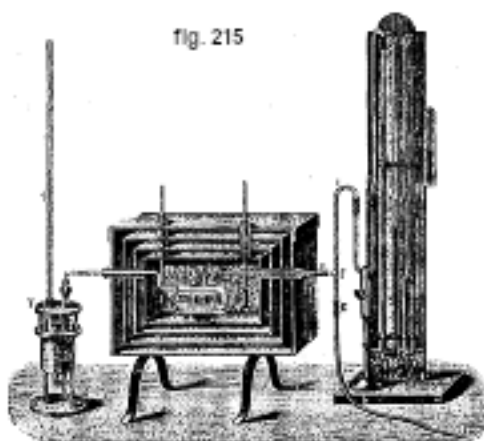
3. Per le osservazioni ad alta temperatura, Regnault ha applicato il metodo dinamico. La fig. 214 rappresenta il dispositivo impiegato per la misura della tensione di vapore acqueo saturo tra  $42^\circ$  e  $150^\circ$ . L'acqua era versata nella storta A, una sezione della quale è data separatamente. Un piccolo fornello serviva per mantenere l'ebollizione del liquido; la temperatura dell'acqua e del vapore veniva misurata con termometri immersi nell'olio, che contenevano tubi saldati al coperchio della storta, aperti in alto e chiusi in basso, scendendo ulteriormente all'interno a varie profondità. Il collo della storta era costituito da un tubo BD, che saliva in alto verso un grande pallone G, circondato da acqua per mantenere una temperatura costante, e dove debordava. Questo serbatoio era in comunicazione con un tubo a rubinetto HJ, sia con una macchina pneumatica, sia con una pompa a compressione, il che permetteva di mantenere in tutto l'apparato una determinata pressione  $p$ , costante e debole o grande a piacere. Al raggiungimento di una determinata pressione  $p$  in G, la valvola  $r$  si chiudeva; per misurare questa pressione si utilizzava il manometro a mercurio MN aperto all'aria, che comunicava con G per il tubo orizzontale K. Il vapore in uscita dalla storta A è stato condensato da un flusso d'acqua passante attraverso il manicotto D; l'acqua formatasi ricadeva nella storta. Per temperature superiori a  $150^\circ$ , Regnault ha costruito un dispositivo simile, ma più robusto e più grande, dotato di un manometro a mercurio alto 22 pollici, in grado di misurare pressioni fino a  $3 \text{ atm}$ . In alcune misure Regnault ha sostituito il termometro a mercurio con un termometro ad aria, il cui serbatoio era sotto la caldaia dove bolliva il liquido studiato.



Zeuner e Broch hanno redatto, con l'ausilio delle osservazioni di Regnault, tabelle della tensione  $p$  del vapore acqueo per diverse temperature  $t$ .



Il dispositivo di Magnus è rappresentato in fig. 215. La sua parte principale è costituita da un ampio tubo a U,  $aedb$ , da cui parte il tubo orizzontale  $bc$ . Il ramo sinistro  $ea$ , dove si trova il vapore allo studio, si allarga nella sua parte superiore  $a$ , per aumentare leggermente lo spazio offerto al vapore. Il tubo  $aedb$  è posto in una cassa, a sua volta circondata da altre tre, che permette di stabilire nello spazio interno un temperatura molto costante, riscaldando, ad esempio, la cassa esterna per lungo tempo, per mezzo di lampade disposte al di sotto. Piccole finestre, traforate nelle pareti delle casse, rendono visibile dall'esterno il livello del mercurio nei due rami del tubo  $aedb$ . La misura della temperatura  $t$  dello spazio interno avveniva per mezzo di termometri a mercurio e soprattutto di un termometro ad aria, il cui serbatoio doppiamente ricurvo circondava il tubo  $aedb$  su entrambi i lati; T è il manometro del termometro ad aria. Il tubo  $bc$  è in comunicazione in  $c$  con il tubo  $gfi$ , di cui il ramo  $fi$  porta al normale manometro a mercurio N; vicino a questo manometro si trovano il barometro e il termometro. L'altro ramo  $fg$  porta ad una macchina pneumatica, sostituita per alcune osservazioni da una pompa a compressione. Le osservazioni sono state fatte nel modo seguente: il ramo chiuso  $aed$  è stato riempito di mercurio, che è stato poi portato a ebollizione: una certa quantità di acqua calda, accuratamente bollita, è stata poi versata attraverso il tubo  $cb$ . Inclinando il tubo, si faceva passare una certa quantità d'acqua in  $a$  al di sopra del mercurio, dove non poteva vaporizzare, essendo sottoposta a una pressione quasi uguale a quella atmosferica. Dopo aver sistemato le diverse parti del suo apparato, come mostrato in fig. 215, Magnus ha pompato l'aria attraverso il tubo  $gh$ , fino alla formazione di vapore acqueo in  $a$  e in modo da portare infine il mercurio alla stessa altezza in entrambi i rami  $ca$  e  $db$ .



Alle basse temperature  $t$ , dove la tensione di vapore è piccola, è stato necessario rarefare notevolmente l'aria in  $dbc$ ; quando  $t$  era vicina a  $100^\circ$ , la pressione in  $dbc$  era quasi uguale alla pressione atmosferica; per  $t > 100^\circ$  l'aria veniva rimossa, in modo che il mercurio fosse più alto nel ramo destro del manometro N che in quello di sinistra. La tensione cercata  $p$  del vapore saturo è  $H - h_1 - h_2$ , dove  $H$  indica la pressione atmosferica,  $h_1$  la differenza tra le altezze del mercurio nel manometro e  $h_2$  la differenza tra le altezze del mercurio in  $ae$  e  $db$ ;  $h_1$  e  $h_2$  sono positivi, quando il mercurio si trova più in alto nei rami di sinistra del manometro e del tubo  $aedb$  rispetto a quelli di destra. Nella determinazione di  $h_2$ , deve essere effettuata una correzione relativa alla pressione dell'acqua sul mercurio in  $ae$ .

I risultati delle misure della tensione del vapore acqueo  $p$  effettuate da Regnault e Magnus concordano molto bene; per mostrarlo indicheremo alcuni dei numeri delle tabelle calcolati dalle formule empiriche  $p = f(t)$  proposte da questi fisici e su cui torneremo in seguito.

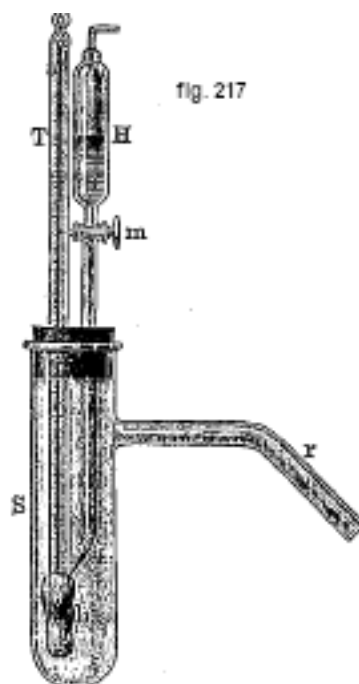
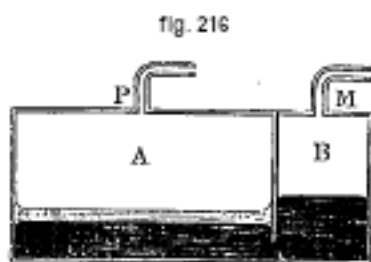
| $t$         | Regnault $p$ | Magnus $p$ | $t$        | Regnault $p$ | Magnus $p$ |
|-------------|--------------|------------|------------|--------------|------------|
| $-20^\circ$ | 0,927        | 0,916      | $40^\circ$ | 54,906       | 54,969     |
| $-10$       | 2,093        | 2,109      | 60         | 148,579      | 148,791    |
| 0           | 4,600        | 4,525      | 80         | 354,643      | 353,926    |
| 20          | 17,391       | 17,396     | 110        | 1075,370     | 1077,261   |

Regnault ha inoltre determinato, oltre all'acqua, la tensione  $p$  dei vapori saturi di altre 28 sostanze, tra diversi limiti di temperatura e pressione. Citiamo di seguito alcune di queste sostanze, e indichiamo tra parentesi i limiti di temperatura entro i quali ciascuna sostanza è stata studiata: alcool ( $-20^\circ \div 155^\circ$ ), etere etilico ( $-20^\circ \div 120^\circ$ ), solfuro di carbonio ( $-20^\circ \div 150^\circ$ ), cloroformio ( $+20^\circ \div 165^\circ$ ), benzene ( $-20^\circ \div 170^\circ$ ), tetracloruro di carbonio ( $-20^\circ \div 190^\circ$ ), alcool metilico ( $-30^\circ \div 150^\circ$ ), acetone ( $+20^\circ \div 140^\circ$ ), cloruro di silicio ( $-25^\circ \div 65^\circ$ ), essenza di terebentina ( $0^\circ \div 200^\circ$ ), essenza di limone ( $98^\circ \div 240^\circ$ ), mercurio ( $0^\circ \div 520^\circ$ ), zolfo ( $390^\circ \div 570^\circ$ ), acido solforoso ( $-30^\circ \div 65^\circ$ ), ammoniaca ( $-30^\circ \div 100^\circ$ ), solfuro di idrogeno ( $-25^\circ \div 70^\circ$ ), acido carbonico ( $-25^\circ \div 55^\circ$ ?, quest'ultima temperatura è superiore a quella critica, uguale a  $31^\circ$ ), protossido di azoto ( $-25^\circ \div 40^\circ$ ).

## 5. Altre misure della tensione dei vapori saturi

Numerosissime ricerche furono pubblicate dopo Regnault, e ne sono apparse ancora oggi, sulla tensione dei vapori saturi di varie sostanze; ci accontenteremo di indicare un piccolissimo numero di queste opere. Si trovano tabelle dettagliate e indicazioni bibliografiche nel *Physikalisch-chemischen Tabellen* di Landolt e Börnstein; le *Handbuch der Physik* di A. Winkelmann, Volume II, 2<sup>a</sup> Parte, dà i risultati delle misure della tensione dei vapori saturi di un grandissimo numero di varie sostanze; vi si trovano, contestualmente a tutta la bibliografia della domanda, indicazioni sulla misura del volume specifico  $\sigma$  dei vapori saturi, di cui si parlerà più avanti.

Abbiamo già reso noti i tre metodi principali che possono essere impiegati per la misura della tensione  $p$  dei vapori saturi. Proprietà particolari dei liquidi portano in molti casi a modifiche nei dispositivi. Pertanto, Regnault si è avvalso del dispositivo rappresentato schematicamente dalla figura 216, per determinare la tensione  $p$  relativa alle sostanze che possono liquefare solo sotto forti pressioni, come  $SO^2$ ,  $CO^2$  per esempio. I due contenitori comunicanti A e B contengono mercurio. La sostanza gassosa studiata viene respinta attraverso il tubo P, in A, dove condensa; B comunica tramite il tubo M con un manometro e una pompa che comprime l'aria in questo secondo recipiente. L'intero dispositivo viene posto in acqua o altro liquido, oppure in una miscela refrigerante, in modo da ottenere una temperatura costante. La differenza tra i livelli di mercurio in A e B può essere trascurata.



Ramsay e Young hanno utilizzato lo strumento rappresentato in figura 217, per determinare la funzione  $p = f(t)$  con il metodo dinamico, con piccole quantità di liquido. Il serbatoio del termometro T è circondato da una sostanza porosa, ad esempio amianto o lana; la sostanza studiata si trova nell'imbuto H provvisto di un rubinetto  $m$ ; il tubo al di sotto di questo rubinetto passa attraverso il tappo che chiude la provetta S e termina in un punto capillare, proprio in corrispondenza della superficie della sostanza  $b$  che circonda il serbatoio del termometro. Il tubo  $r$  mette in comunicazione la provetta S con un refrigerante, un manometro e un grande contenitore, nel quale viene stabilita, con l'ausilio di una pompa, la pressione voluta  $p$ , che però non deve essere maggiore della pressione atmosferica. La provetta S viene posta in acqua o altro liquido la cui temperatura è superiore al punto di ebollizione  $t$  cercata del liquido studiato. Dopo aver aperto il rubinetto  $m$ , si satura dapprima  $b$  del liquido, e si lascia quindi il rubinetto sufficientemente aperto, in modo che il liquido che vi entra compensi costantemente la perdita dovuta all'ebollizione e al passaggio del vapore attraverso il tubo  $r$  nel refrigerante, dove condensa nuovamente. Il termometro T indica il punto di ebollizione  $t$  corrispondente alla tensione  $p$ .

Lord Kelvin (1897) ha misurato la differenza tra la tensione di vapore  $p$  di un dato liquido e la tensione di vapore  $p_0$  dell'acqua, alla stessa temperatura, supposto  $p_0$  noto; ha ottenuto così la grandezza cercata  $p$ .

La tensione del vapore acqueo saturo è stata determinata, dopo Regnault e Magnus, prima da Cailletet e Colardeau, Ramsay e Young e infine Battelli; i lavori di questi fisici sono stati pubblicati quasi contemporaneamente nel 1892. Cailletet e Colardeau sono andati quasi alla temperatura critica dell'acqua, cioè fino a  $365^\circ$  e fino ad una pressione prossima a  $200 \text{ atm}$ ; le misure di Ramsay e Young si estendono fino a  $270^\circ$  e fino ad una pressione di  $41101 \text{ mm}$ . Cailletet e Colardeau riscaldavano l'acqua in un tubo di acciaio, mantenendo costante il volume totale del liquido e del vapore e misurando la pressione mediante un manometro ad idrogeno.

Le curve  $p = f(t)$  ottenute erano indipendenti dalla quantità di acqua utilizzata e le stesse fino alla temperatura critica, al di sopra della quale divergevano (vedi cap. XIV). Ramsay e Young hanno preso, invece di un tubo d'acciaio, un tubo di vetro verde, sul quale l'acqua non agisce più ad alta temperatura, e hanno determinato la pressione per mezzo di un manometro ad aria. Battelli ha utilizzato il metodo isotermico. Diamo qui alcuni dei numeri trovati da questi autori per la tensione del vapore acqueo saturo.

| $t$     | Regnault      | Battelli          | Ramsay e Young | Cailletet e Colardeau |
|---------|---------------|-------------------|----------------|-----------------------|
| 100, 0° | 760 <i>mm</i> | 760, 00 <i>mm</i> | 760 <i>mm</i>  | 1, 0 <i>atm</i>       |
| 150, 0  | 3532          | 3578, 00          | 3568           | 4, 7                  |
| 200, 0  | 11360         | 11625, 00         | 11625          | 15, 1                 |
| 230, 0  | 20160         | 20775, 00         | 20936          | —                     |
| 250, 0  | —             | 29951, 00         | 29734          | 39, 5                 |
| 270, 0  | —             | 43368, 00         | 41101          | —                     |
| 275, 0  | —             | —                 | —              | 59, 3                 |
| 300, 0  | —             | 67620, 00         | —              | 86, 2                 |
| 320, 0  | —             | 88343, 00         | —              | —                     |
| 325, 0  | —             | —                 | —              | 121, 1                |
| 350, 0  | —             | 126924, 00        | —              | 168, 3                |
| 360, 0  | —             | 141865, 00        | —              | —                     |
| 364, 3  | —             | 147990, 00        | —              | —                     |
| 365, 0  | 17, 391       | —                 | —              | 200, 5                |

Gli ultimi due numeri della terza e della quinta colonna si riferiscono alla temperatura critica, pari a 365° secondo Cailletet e Colardeau, a 364,3° secondo Battelli. Dopo queste ricerche dell'anno 1892, i lavori di Wiebe (1893, tra 82° e 102°, metodo dinamico), di Chappuis (1900, tra 96° e 102°, metodo dinamico), di Knipp (1900, tra 180° e 359°, metodo statico), di Knoblauch, Linde e Klebe (1905, tra 100° e 180°, metodo dinamico). Uno studio critico di tutte queste ricerche fu poi fatto da Henning (1907), che calcolò i valori più probabili della tensione  $p$  e della grandezza  $dp/dt$ , tra 0° e 200°.

Recentemente è apparso un lavoro molto accurato di Holborn e Henning (1908), che hanno determinato  $p$  con il metodo dinamico tra 50° e 200°; le temperature erano misurate con un termometro di platino. L'errore nel risultato finale non supera 0,02° anche a 200° e in generale non è di 0,01°. Diamo alcuni di questi numeri più recenti.

| $t$ | $p$ <i>mm</i> | $t$  | $p$ <i>mm</i> | $t$  | $p$ <i>mm</i> |
|-----|---------------|------|---------------|------|---------------|
| 50° | 90, 30        | 110° | 1074, 5       | 160° | 4633          |
| 60  | 149, 19       | 120  | 1488, 9       | 170  | 5937          |
| 70  | 253, 53       | 130  | 2025, 6       | 180  | 7515          |
| 80  | 355, 1        | 140  | 2709, 5       | 190  | 9404          |
| 90  | 525, 8        | 150  | 3568, 7       | 200  | 11647         |
| 100 | 760, 0        |      |               |      |               |

Abbiamo già accennato le ricerche sulla tensione di vapore dell'acqua soprafusa e abbiamo indicato la formula data da Thiesen (1899). Abbiamo anche già fornito i risultati di Julhin (1892), di Scheel (1905) e quelli abbastanza recenti di Scheel e Hense (1909).

La tensione  $p$  dei vapori saturi di vari altri liquidi è stata misurata, come abbiamo detto, da molti autori. Varie sostanze organiche e inorganiche sono state studiate, da Regnault, Naccari e Pagliani, Städel, Schumann, Young, Ramsay e Young, Richardson, G. C Schmidt, Battelli, Ferche, G. Kahlbaum e altri. I risultati di queste misure si trovano nelle Tabelle delle grandezze fisiche. Barus ha studiato zolfo, cadmio, zinco e bismuto, per varie pressioni  $p$  comprese tra zero e 1 *atm*, utilizzando uno strumento che tollerava le alte temperature. Qui diamo alcuni dei numeri Barus:

| Zolfo |               | Cadmio |               | Bismuto |               | Zinco |               |
|-------|---------------|--------|---------------|---------|---------------|-------|---------------|
| $t$   | $p\text{ mm}$ | $t$    | $p\text{ mm}$ | $t$     | $p\text{ mm}$ | $t$   | $p\text{ mm}$ |
| 390°  | 273, 3        | 549°   | 22            | 1199°   | 32            | 684°  | 28            |
| 420   | 472, 1        | 574    | 32            | 1211    | 86            | 699   | 35            |
| 450   | 779, 9        | 620    | 75            | 1260    | 97            | 710   | 42            |
| 480   | 1232, 7       | 667    | 157           |         |               | 736   | 62            |
| 500   | 1635, 3       | 702    | 262           |         |               | 758   | 99            |
| 530   | 2422, 0       | 729    | 381           |         |               | 802   | 166           |
| 550   | 3086, 6       | 750    | 517           |         |               | 833   | 264           |
| 570   | 3877, 1       | 760    | 624           |         |               | 863   | 368           |
|       |               | 770    | 766           |         |               | 900   | 557           |
|       |               |        |               |         |               | 933   | 767           |

La tensione di vapore del sodio è stata misurata da Jewett (1902) e Gebhardt (1905). Gebhardt ha trovato i valori seguenti:

|                 |             |             |             |             |             |             |             |             |             |                |
|-----------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|----------------|
| $t = 380^\circ$ | $400^\circ$ | $420^\circ$ | $440^\circ$ | $460^\circ$ | $480^\circ$ | $500^\circ$ | $520^\circ$ | $540^\circ$ | $560^\circ$ | $570^\circ$    |
| $p = 1,2$       | $1,4$       | $2,0$       | $2,9$       | $4,2$       | $6,1$       | $8,6$       | $12,4$      | $18,5$      | $33,2$      | $80\text{ mm}$ |

La tensione di vapore dello zolfo è stata ulteriormente determinata con il metodo dell'ebollizione da Callendar e Griffiths (1891), Bodenstein (1899) e infine da Matthies (1906). Indicheremo alcuni numeri di Matthies:

|                   |              |               |               |               |               |                   |
|-------------------|--------------|---------------|---------------|---------------|---------------|-------------------|
| $t = 210,2^\circ$ | $23,6^\circ$ | $265,0^\circ$ | $306,5^\circ$ | $341,7^\circ$ | $363,0^\circ$ | $379,4^\circ$     |
| $p = 1,35$        | $4,48$       | $20,5$        | $53,5$        | $105,3$       | $133$         | $250,1\text{ mm}$ |

La pressione del vapore saturo di mercurio è stata studiata da Regnault, Ramsay e Young (1881 e 1886), Hagen (1882), H. Hertz (1882), MacLeod (1883), Young (1891), Pfaundler (1897), van der Plaats, Cailletet, Colardeau e Rivière (1900), Müller-Erzbach (1901), Jewett (1902), Morley (1904), Gebhardt (1905), Laby (1908) e Knudsen (1909). I numeri trovati da Regnault e Hagen sono probabilmente troppo grandi alle basse pressioni e sono quelle di Hertz che sembrano meritare più credito; Hertz ha calcolato, utilizzando osservazioni fatte a temperature maggiori, la tensione alle basse temperature, utilizzando una formula che daremo più avanti. Di seguito indichiamo i numeri di Hertz, oltre ad alcuni di quelli di Regnault e Hagen:

| $t$ | Regnault  | Hagen    | Hertz      | $t$  | Hertz    |
|-----|-----------|----------|------------|------|----------|
| 0°  | 0,0200 mm | 0,015 mm | 0,00019 mm | 110° | 0,478 mm |
| 10  | 0,0268    | 0,018    | 0,00050    | 120  | 0,779    |
| 20  | 0,0372    | 0,021    | 0,0013     | 130  | 1,24     |
| 30  | 0,0530    | 0,026    | 0,0020     | 140  | 1,93     |
| 40  | 0,0767    | 0,033    | 0,0063     | 150  | 2,93     |
| 50  | 0,1120    | 0,042    | 0,013      | 160° | 4,38     |
| 60  | 0,1643    | 0,055    | 0,026      | 170  | 6,41     |
| 70  | 0,2410    | 0,074    | 0,050      | 180  | 9,23     |
| 80  | 0,3253    | 0,102    | 0,093      | 190  | 13,07    |
| 90  | 0,5142    | 0,144    | 0,165      | 20   | 18,25    |
| 100 | 0,7455    | 0,210    | 0,285      | 210  | 25,12    |
|     |           |          |            | 220  | 34,90    |

Ramsay e Young, oltre a Pfaundler hanno ottenuto numeri che ben concordano con quelli di Hertz. Hagen ha trovato che a  $15^\circ$  la tensione è di  $0,0195\text{ mm}$ ; con il calcolo, Hertz ha trovato  $0,00082$ ; gli esperimenti di Pfaundler danno  $0,00081\text{ mm}$ .

Müller-Erzbach ha calcolato la tensione di vapore dalla velocità di vaporizzazione osservata. Ha ottenuto per il mercurio:

$$\begin{array}{cc} t = 14^\circ & 16,5^\circ \\ p = 0,000955\text{ mm} & 0,00181\text{ mm} \end{array}$$

Van der Plaats ha trovato  $p = 0,0047\text{ mm}$  a  $0^\circ$  e  $0,008\text{ mm}$  a  $10^\circ$ . Più recentemente, le misure di Morley (1904) hanno dato i valori seguenti:

$$\begin{array}{cccccc} t = 16^\circ & 30^\circ & 40^\circ & 50^\circ & 60^\circ & 70^\circ \\ p = 0,0010\text{ mm} & 0,0027 & 0,0052 & 0,0113 & 0,0214 & 0,0404 \end{array}$$

Applicando una formula empirica, ha trovato che  $p = 0,0004\text{ mm}$  a  $0^\circ$ .

Regnault e Young (1891) hanno determinato la tensione  $p$  del vapore di mercurio a temperature più elevate. Diamo qui alcuni dei loro numeri:

| $t$         | Regnault          | Young            | $t$         | Regnault           | Young             |
|-------------|-------------------|------------------|-------------|--------------------|-------------------|
| $180^\circ$ | $11,00\text{ mm}$ | $8,41\text{ mm}$ | $360^\circ$ | $797,74\text{ mm}$ | $803,7\text{ mm}$ |
| 200         | 19,90             | 16,81            | 380         | 1136,65            | 1127,5            |
| 220         | 34,70             | 31,64            | 400         | 15787,96           | 1548,5            |
| 240         | 58,82             | 56,55            | 420         | 2177,53            | 2085,0            |
| 260         | 96,73             | 96,46            | 440         | 2933,99            | 2757,0            |
| $280^\circ$ | 155,17            | 157,8            | 460         | 3888,14            | 3586,0            |
| 300         | 242,15            | 248,6            | 480         | 5072,43            | 4596,0            |
| 320         | 368,73            | 378,5            | 500         | 6520,25            | —                 |
| 340         | 548,43            | 559,1            | 520         | 8264,96            | —                 |

Cailletet, Colardeau e Rivière (1900) hanno trovato i valori seguenti:

$$\begin{array}{cccccccc} t = 400^\circ & 450^\circ & 500^\circ & 550^\circ & 600^\circ & 700^\circ & 800^\circ & 880^\circ \\ p = 2,1\text{ atm} & 4,25 & 8,0 & 13,8 & 22,0 & 50,3 & 102,0 & 162,0 \end{array}$$

Gebhardt (1905) ha dato i seguenti numeri (ne indichiamo solo alcuni):

$$\begin{array}{ccccccc} t = 130^\circ & 160^\circ & 200^\circ & 230^\circ & 260^\circ & 300^\circ & 310^\circ \\ p = 1,337 & 4,013 & 17,015 & 44,9 & 100,0 & 249,0 & 309,0 \end{array}$$

Laby (1908) ha calcolato, mediante le osservazioni di diversi autori, le formule seguenti; tra  $15^\circ$  e  $270^\circ$

$$\log p = 15,24431 - \frac{3623,932}{T} - 2,367233 \log T$$

e da  $270^\circ$  fino a  $700^\circ$

$$\log p = 10,04087 - \frac{3271,245}{T} - 0,7020537 \log T$$

dove  $T$  indica la temperatura assoluta. Knudsen (1909) ha determinato  $p$  tra  $0^\circ$  e  $50,8^\circ$ . Ha trovato  $p = 0,0001846 \text{ mm}$  a  $0^\circ$  e in generale

$$\log p = 10,5724 - \frac{3342,26}{T} - 0,847 \log T$$

Sebbene questa formula non si riferisca alle alte temperature, è molto analoga alla seconda formula di Laby.

La tensione di vapore dei gas liquefatti è stata determinata da Faraday, Bunsen, Pictet, Cailletet, Vincent e Chappuis, Wroblewski, Olszewski, Amagat, Chappuis e Rivière, Ansdell, Estreicher, Blümcke, Knietzsch, Baly, Travers e Jaquerod (1903), Fischer e Alt (1902), Du Bois e Wills, Kuenen e Robson, e altri. Abbiamo considerato, parlando della liquefazione dei gas, i metodi impiegati da molti di questi autori.

Faraday (1845) ha studiato  $Cl^2$ ,  $SO^2$ ,  $AzH^3$ ,  $SH^2$ ,  $CO^2$ ,  $Az^2O$ ,  $C^2H^4$ ,  $HCl$ ,  $HI$ ,  $AsH^3$ ,  $BoFl^3$ ,  $C^2Az^2$ . Diamo di seguito le temperature alle quali la tensione di  $SO^2$ ,  $C^2Az^2$ ,  $AzH^3$  si esprime, dalle osservazioni di Faraday, in numeri interi di atmosfere:

| $p$   | $SO^2$         | $C^2Az^2$      | $AzH^3$       |
|-------|----------------|----------------|---------------|
| 1 atm | $-10,75^\circ$ | $-21,75^\circ$ | $-36,8^\circ$ |
| 2     | +0,60          | -8,00          | -25,0         |
| 3     | 8,75           | +2,50          | -14,5         |
| 4     | 16,00          | 11,50          | -5,0          |
| 5     | 22,10          | 20,00          | +1,5          |
| 6     | —              | —              | +6,5          |

Daremo anche i risultati osservati per alcune altre sostanze:

I. IDROGENO. - Le uniche misure estese finora effettuate sono dovute a Travers e Jaquerod (1903);  $T$  è la temperatura assoluta secondo il termometro dell'elio.

Citeremo solo alcuni numeri:

| $p$    | $T$           | $p$    | $T$               |
|--------|---------------|--------|-------------------|
| 800 mm | $20,60^\circ$ | 500 mm | $19,03^\circ$     |
| 780    | $20,51$       | 400    | $18,35$           |
| 760    | $20,41$       | 300    | $17,57$           |
| 740    | $20,31$       | 200    | $16,58$           |
| 720    | $20,21$       | 150    | $15,95$           |
| 700    | $20,12$       | 100    | $15,14$           |
| 650    | $19,87$       | 50     | $14,11$           |
| 600    | $19,61$       |        | $(-258,89^\circ)$ |

II. OSSIGENO. - Osservatori: Wroblenski ( $-145^\circ \div -125^\circ$ ), Olszewski ( $-211,5^\circ \div -146,8^\circ$  e  $-130^\circ \div -118^\circ$ ), Estreicher ( $-221^\circ \div -182^\circ$ ), Travers, Senter e Jaquerod ( $-195,8^\circ \div -182,3^\circ$ ), Baly ( $-196^\circ \div -182^\circ$ ) e Bestelmeyer ( $-188,96^\circ \div -182,30^\circ$ ).

| Wroblenski |         | Estreicher |         | Olszewski |         |          |         |
|------------|---------|------------|---------|-----------|---------|----------|---------|
| $t$        | $p$ atm | $t$        | $p$ atm | $t$       | $p$ atm | $t$      | $p$ atm |
| -145, 2°   | 17, 20  | -221, 0°   | 7, 5    | -211, 5°  | 9, 00   | -130, 3° | 32, 6   |
| -135, 1    | 29, 46  | -208, 6    | 14, 5   | -181, 4   | 1, 00   | -129, 0  | 34, 4   |
| -125, 2    | 41, 15  | -204, 8    | 31, 8   | -175, 4   | 2, 16   | -128, 0  | 36, 3   |
|            |         | -198, 7    | 91, 8   | -166, 1°  | 4, 25   | -126, 8  | 38, 1   |
|            |         | -194, 0    | 179, 1  | -159, 9   | 6, 23   | -125, 6  | 40, 4   |
|            |         | -190, 5    | 279, 1  | -155, 6   | 8, 23   | -124, 0  | 13, 0   |
|            |         | -185, 8    | 479, 1  | -151, 6   | 10, 24  | -122, 6  | 45, 5   |
|            |         | -183, 1    | 629, 1  | -148, 6   | 12, 3   | -121, 6  | 46, 7   |
|            |         | -182, 56   | 743, 8  | -146, 8   | 13, 7   | -120, 7  | 47, 6   |
|            |         |            |         |           |         | -119, 5  | 49, 7   |
|            |         |            |         |           |         | -118, 8  | 50, 8   |

| Baly (t. ass.) |        | Bestermeyer (. ass.) |        | Travers, Senter, Jaquerod (t. ass.) |         |        |             |
|----------------|--------|----------------------|--------|-------------------------------------|---------|--------|-------------|
| $T$            | $p$ mm | $T$                  | $p$ mm | $p$ mm                              | $T$     | $p$ mm | $T$         |
| 77°            | 138, 4 | 84, 08°              | 374, 7 | 800                                 | 90, 70° | 500    | 86, 39°     |
| 80             | 220, 0 | 85, 33               | 435, 8 | 780                                 | 90, 45  | 450    | 85, 47      |
| 82             | 281, 8 | 88, 07               | 596, 3 | 760                                 | 90, 20  | 400    | 84, 49      |
| 84             | 359, 0 | 90, 74               | 739, 6 | 740                                 | 89, 95  | 350    | 83, 41      |
| 86             | 449, 0 |                      |        | 720                                 | 89, 68  | 300    | 82, 19      |
| 88             | 560, 0 |                      |        | 700                                 | 89, 43  | 250    | 80, 80      |
| 90             | 687, 5 |                      |        | 650                                 | 88, 75  | 200    | 79, 17      |
| 91             | 761, 5 |                      |        | 600                                 | 88, 01  | 150    | 77, 17      |
|                |        |                      |        |                                     |         |        | (-195, 83°) |

III. AZOTO. - Osservatori: Wroblenski ( $-158, 4^\circ \div -146, 3^\circ$ ), Olszewski ( $-225^\circ \div -146^\circ$ ), Baly, Fischer e Alt.

| Wroblenski |         | Olszewski         |        | Fischer e Alt (azoto chimicamente puro) |           |        |           |
|------------|---------|-------------------|--------|---|-----------|--------|-----------|
| $t$        | $p$ atm | $t$               | $p$ mm | $p$ mm                                  | $t$       | $p$ mm | $t$       |
| -158, 42°  | 14, 82  | -225, 0° (soildo) | 4      | 760                                     | -195, 67° | 150    | -206, 95° |
| -154, 95   | 18, 38  | -214, 0           | 60     | 700                                     | -196, 35  | 120    | -208, 24  |
| -151, 85   | 23, 48  | -194, 4           | 1 atm  | 600                                     | -197, 56  | 110    | -208, 77  |
| -146, 35   | 32, 08  | -156, 5           | 17     | 500                                     | -198, 97  | 100    | -209, 35  |
|            |         | -148, 2           | 31     | 400                                     | -200, 60  | 95     | -209, 68  |
|            |         | -146, 0           | 35     | 300                                     | -202, 58  | 90     | -210, 06  |
|            |         |                   |        | 200                                     | -205, 20  | 86 ± 4 | -210, 52  |
|            |         |                   |        |   |           |        | (solido)  |

Baly ha confrontato le tensioni di vapore dell'azoto chimicamente puro e dell'azoto atmosferico; le prime sono le maggiori.

IV. CLORO. - Osservatore: Kniettsch.



| $t$           | $p$ mm  | $t$           | $p$ atm | $t$  | $p$ atm |
|---------------|---------|---------------|---------|------|---------|
| $-88^\circ$   | 37,5    | $-20,0^\circ$ | 1,84    | +60  | 18,60   |
| -80           | 62,5    | $-10,0$       | 2,63    | +70  | 23,00   |
| -70           | 118,0   | 0,0           | 3,66    | +80  | 28,40   |
| -60           | 210,0   | +10,0         | 4,95    | +90  | 34,50   |
| $-50^\circ$   | 350,0   | +20           | 6,62    | +100 | 41,70   |
| -40           | 560,0   | +30           | 8,75    | +110 | 50,80   |
| -37,6         | 760,0   | +40           | 11,50   | +120 | 60,40   |
| $-30,0^\circ$ | 1,2 atm | +50           | 14,70   | +146 | 71,70   |

# V. BROMO e IODIO. - Osservatori: Ramsay e Young

| $p$ mm | $t$ Br (solido)   | $t$ I (solido)    | $p$ mm | $t$ Br         | $t$ I liquido |
|--------|-------------------|-------------------|--------|----------------|---------------|
| 20     | $-16,65^\circ$    | $+85,0^\circ$     | 200    | $+23,45^\circ$ | +137,05       |
| 30     | $-12,0$ (liquido) | +92,2             | 300    | +33,04         | +150,7        |
| 50     | $-5,05$           | +102,15           | 400    | +40,45         | +160,9        |
| 70     | —                 | +109,05           | 500    | +46,8          | +169,05       |
| 90     | —                 | +114,15 (liquido) | 600    | +51,95         | +176,0        |
| 100    | 8,20              | +117,0            | 700    | +56,3          | +182,0        |
| 150    | 16,95             | +178,9            | 760    | +58,75         | +185,3        |

# VI. AMMONIACA. - Osservatori: Faraday, Regnault, Pictet, Blümcke, Brill e Davies, Blümcke ha trovato

$$\begin{array}{cccc} t = -18,5^\circ & 0^\circ & 34,0^\circ & 63,5^\circ \\ p^{atm} = 1,91 & 4,22 & 12,80 & 28,04 \end{array}$$

Brill (1906) ha dato i valori di  $p$  tra  $-80^\circ$  e  $-33^\circ$ . Ne indichiamo solo alcuni

$$\begin{array}{cccccc} t^\circ = -80^\circ & -700^\circ & -60^\circ & -50^\circ & -40^\circ & -33^\circ \\ p^{atm} = 35,2 & 77,2 & 166,6 & 323,3 & 563,1 & 761,0 \end{array}$$

# VII. ACIDO CLORIDRICO. - Osservatori: Faraday, Asndell. Quest'ultimo ha ottenuto

$$\begin{array}{cccccc} t^\circ = +4,0^\circ & 13,8^\circ & 22,0^\circ & 33,4^\circ & 44,8^\circ & 50,56^\circ \\ p^{atm} = 29,8 & 37,75 & 45,75 & 58,85 & 75,20 & 85,33 \end{array}$$

# VIII. OSSIDO DI CARBONIO. - Osservatori: Wroblenski, Olszewski, Baly e Donnan. Diamo alcuni valori si Wroblenski:

$$\begin{array}{ccccc} t^\circ = -143,33^\circ & -148,46^\circ & -151,57^\circ & -155,00^\circ & -157,45^\circ \\ p^{atm} = 30,98 & 22,76 & 19,32 & 15,98 & 14,22 \end{array}$$

Baly e Donnan (1902) hanno dato i valori seguenti:

$$\begin{array}{cccccc} t^\circ = -205^\circ & -200^\circ & -195^\circ & -190^\circ & -185^\circ & -183^\circ \\ p^{mm} = 114,30 & 248,80 & 483,96 & 863,06 & 1429,98 & 1722,63 \end{array}$$

IX. PROTOSSIDO D'AZOTO. - Osservatori: Faraday ( $-17^{\circ} \div +1^{\circ}$ ), Regnault ( $4,8^{\circ} \div 36^{\circ}$ ), Villard ( $0^{\circ} \div 20^{\circ}$ ). Caillietet ha dato i valori seguenti:

$$\begin{array}{ccccccc} t^{\circ} = -92^{\circ} & -80^{\circ} & -70^{\circ} & -60^{\circ} & -50^{\circ} & -40^{\circ} & -34^{\circ} \\ p^{atm} = 1 & 1,90 & 3,15 & 5,05 & 7,63 & 11,02 & 13,19 \end{array}$$

Villard ha trovato:

$$\begin{array}{cccccc} t^{\circ} = 0^{\circ} & 5^{\circ} & 8^{\circ} & 12^{\circ} & 16^{\circ} & 20^{\circ} \\ p^{atm} = 30,75 & 34,8 & 37,4 & 41,2 & 45,3 & 49,4 \end{array}$$

X. BIOSSIDO D'AZOTO. - Osservatori: Olszewski, Adwentowski. Il primo ha trovato:

| $t$                     | $p$ mm  | $t$            | $p$ atm | $t$              | $p$ atm |
|-------------------------|---------|----------------|---------|------------------|---------|
| $-176,5^{\circ}$ solido | 18      | $-129^{\circ}$ | 10,6    | $-100,9^{\circ}$ | 49,9    |
| $-167,0$ solido         | 138     | $-119$         | 20,0    | $-97,5$          | 57,8    |
| $-153,6$ solido         | 1,0 atm | $-110$         | 31,6    | $-93,5$          | 71,2    |
| $-138,0$ liquido        | 5,4     | $-105$         | 41,0    |                  |         |

Adwentowski (1909) ha determinato  $p$  per le temperature tra  $-174,4^{\circ}$  e  $-150,2^{\circ}$ , e tra  $-128,2^{\circ}$  e  $-92,9^{\circ}$ . Indicheremo alcuni di questi valori per  $p$  inferiore a 1 atm.

$$\begin{array}{cccccccc} t^{\circ} = -174,4^{\circ} & -170,7^{\circ} & -167,7^{\circ} & -164,5^{\circ} & -60,6^{\circ} & -156,8^{\circ} & -154,1^{\circ} & -150,2^{\circ} \\ p^{mm} = 23 & 42 & 65 & 107 & 168 & 360 & 519 & 760 \end{array}$$

Per le pressioni superiori

$$\begin{array}{cccccccc} t^{\circ} = -128,2^{\circ} & -120,3^{\circ} & -115,7^{\circ} & -109,2^{\circ} & -102,9^{\circ} & -97,3^{\circ} & -94,1^{\circ} & -91,9^{\circ} \\ p^{atm} = 8,95 & 14,1 & 18,2 & 27,7 & 41,0 & 53,1 & 61,7 & 64,6 \end{array}$$

XI. SOLFURO D'IDROGENO. - Osservatori: Faraday, Regnault, Olszewski. Quest'ultimo ha trovato:

$$\begin{array}{cccccc} t^{\circ} = -63,5^{\circ} & 0^{\circ} & 18,2^{\circ} & 50,0^{\circ} & 52,0^{\circ} \\ p^{atm} = 1 & 10,25 & 16,95 & 35,56 & 37,17 \end{array}$$

XII. ANIDRIDE SOLFOROSA. - Osservatori: Faraday, Regnault, Zaiontschewski, Pictet, Blümcke. Citiamo alcuni valori:

| Zaiontschewski |         | Pictet        |         | Blümcke         |         |
|----------------|---------|---------------|---------|-----------------|---------|
| $t$            | $p$ atm | $t$           | $p$ atm | $t$             | $p$ atm |
| $+50^{\circ}$  | 8,43    | $-30^{\circ}$ | 0,36    | $-19,5^{\circ}$ | 0,60    |
| $+70$          | 14,31   | $-20$         | 0,61    | $-11,5$         | 0,95    |
| $+90$          | 22,47   | $-10$         | 1,00    | 0               | 1,51    |
| $+100$         | 27,82   | 0             | 1,51    | $+35,0$         | 5,45    |
| $+120$         | 41,56   | $+10$         | 2,35    | $+46,7$         | 7,55    |
| $+140$         | 60,00   | $+30$         | 4,60    | $+65,0$         | 12,83   |
| $+150$         | 71,45   | $+50$         | 8,30    | $+77,5$         | 17,12   |
|                |         |               |         | $+98,2$         | 26,96   |

XIII. ACIDO CARBONICO. - Osservatori: Faraday, Reganult, Andrews, Cailletet, Amagat, Du Bois e Wills, Kuenen e Robson, Villard. Citiamo alcuni valori:

| Andrews |         | Cailletet |         | Amagat |      | Kuenen e Robson |                             |
|---------|---------|-----------|---------|--------|------|-----------------|-----------------------------|
| $t$     | $p$ atm | $t$       | $p$ atm | $t$    |      |                 | $p$ atm                     |
| 0°      | 35,04   | -80°      | 1,00    | 0°     | 34,3 | 0°              | 34,3                        |
| 5,45    | 40,44   | -70       | 2,08    | 10,0   | 44,2 | -5              | 30,0                        |
| 11,45   | 47,04   | -60       | 3,90    | 20,0   | 56,3 | -10             | 26,0                        |
| 16,92   | 53,76   | -50       | 6,80    | 30,0   | 70,7 | -15             | 22,4                        |
| 22,22   | 61,13   | -40       | 10,25   | 30,5   | 71,5 | -20             | 19,3                        |
| 25,39   | 65,79   | -34       | 12,70   | 31,0   | 72,3 | -30             | 14,0                        |
| 28,30   | 70,39   |           |         | 31,35  | 72,9 | -40             | 9,82                        |
| 31,21   | 77,00   |           |         |        |      | -50             | 6,60                        |
|         |         |           |         |        |      | -50             | 5,35                        |
|         |         |           |         |        |      | -60             | 4,30 liquido<br>3,97 solido |

Abbiamo già segnalato le esperienze sull'acido carbonico solido.

XIV. ETILENE. - Osservatori: Cailletet, Olszewski, Amagat, Villard.

| Cailletet |         |     |         | Olszewski |        |         |        |
|-----------|---------|-----|---------|-----------|--------|---------|--------|
| $t$       | $p$ atm | $t$ | $p$ atm | $t$       | $p$ mm | $t$     | $p$ mm |
| -103°     | 1       | +8° | 56      | -122°     | 146,0  | -132,0° | 57,0   |
| +1        | 45      | +10 | 60      | -126      | 107,0  | -139,0  | 31,0   |
| +4        | 50      | —   | —       | -129,7    | 72,0   | -150,4  | 9,8    |

XV. METANO. - Osservatore: Olszewski.

| $t$              | $p$ mm   | $t$     | $p$ atm |
|------------------|----------|---------|---------|
| -201° solido     | 5        | -126,8° | 11,0    |
| -185,5 solido    | 80       | -110,6  | 21,5    |
| Punto di fusione |          | -105,8  | 26,3    |
| -164,0           | 1,05 atm | -93,3   | 40,0    |
| -153,8           | 2,24     | -85,4   | 49,0    |
| -133,5           | 6,2      | -81,8   | 54,9    |

XVI. EMANAZIONE DEL RADIO. - Osservatore: rutherford (1909):

$$\begin{array}{cccc}
 t^{\circ} = & -65^{\circ} & -78^{\circ} & -101^{\circ} & -127^{\circ} \\
 p^{cm} = & 76 & 25 & 5 & 0,9
 \end{array}$$

Ci accontenteremo di questi pochi esempi. Grätz ha raccolto le misure della tensione di vapore per 43 sostanze inorganiche e 141 sostanze organiche (fino alla fine del 1905). Tratteremo in seguito i vari tentativi che sono stati fatti per determinare empiricamente o teoricamente la funzione  $p = f(t)$ .

Si noti ancora per concludere che la tensione di vapore di una *miscela di più liquidi, che non si dissolvono l'uno nell'altro* (Volume I), è uguale alla somma delle tensioni di vapore dei liquidi presi separatamente, come richiede la legge di Dalton (Volume 1). Gli esperimenti di Regnault sull'acqua e sul solfuro di carbonio, sull'acqua e sul tetracloruro di carbonio e infine sull'acqua e la benzene hanno pienamente confermato questa uguaglianza. In seguito studieremo la *tensione di vapore di miscele o soluzioni di liquidi*.

## 6. Formule per la tensione dei vapori saturi

Si è spesso dubitato che la tensione di vapore  $p$  di un liquido dipenda solo dalla temperatura  $t$ . Alcuni fisici hanno trovato che  $p$  dipende anche dalle rispettive quantità di liquido e vapore; altri hanno notato che  $p$  aumenta durante la condensazione del vapore. Sidney Young (1906) ha mostrato, in un ampio lavoro, che  $p$  dipende solo da  $t$ , se il liquido è perfettamente puro dal punto di vista chimico, se al vapore non viene aggiunta alcuna traccia d'aria, e se la vaporizzazione non si accompagna con alcun cambiamento chimico.

Finora non si è riusciti ad esprimere la funzione  $f(t)$  in modo puramente razionale, cioè basandosi solo sui principi della Termodinamica e su determinate ipotesi, quanto alla struttura della sostanza. Le molte formule date dai diversi autori sono in gran parte *puramente empiriche*; ma sono preziose, perché rappresentano brevemente e spesso esattamente un gran numero di valori osservati, sostituendo così lunghe tabelle; consentono inoltre di trovare i valori di  $p$ , per le temperature intermedie tra quelle a cui sono state effettuate le osservazioni; in altre parole servono per interpolare ma possono essere usate anche per estrapolare, cioè per determinare i valori di  $p$  rispetto alle temperature  $t$  al di fuori dell'intervallo studiato.

C'è anche un gran numero di formule teoriche, stabilite matematicamente. Non possono, tuttavia, essere considerate come aventi origine puramente razionale, poiché si basano o su ipotesi verificate solo approssimativamente, oppure su espressioni empiriche di altre grandezze, dalle quali si può dedurre la tensione  $p$ . Così la funzione  $p = f(t)$  è nota, quando si ammette che i vapori saturi hanno le proprietà di un gas perfetto. Analogamente, la funzione  $p = f(t)$  ha una forma determinata, se si suppone che la grandezza  $p\sigma/\rho$ , dove  $\rho$  è il calore latente di vaporizzazione,  $\sigma$  il volume specifico del vapore, è una funzione lineare della temperatura, che è pressoché esatta per molte sostanze. È evidente che la forma della funzione  $p = f(t)$  stabilita utilizzando tale assunzione deve essere considerata empirica.

La dipendenza tra la grandezza  $p$  e la temperatura  $t$ , che è stata determinata sperimentalmente, può essere rappresentata da una curva. Regnault ha proceduto così; tracciò degli assi coordinati su una grande lastra di rame, rappresentava con punti le diverse coppie di valori corrispondenti di  $p, t$  ottenuti sperimentalmente e poi faceva passare una curva continua attraverso questi punti, o più esattamente nella banda in cui si trovavano più o meno regolarmente raggruppati.

Si è più volte cercato di trovare una relazione tra le quantità  $p$  relative a liquidi diversi, che permettesse, determinata la funzione  $p = f(t)$  per una di esse, di ottenerla per tutti le altre. La legge di Dalton è il primo tentativo fatto in questa direzione: la tensione di vapore saturo è la stessa per tutti i liquidi, a temperature ugualmente lontane dal normale punto di ebollizione. Ure e Regnault hanno mostrato che questa legge non è generalmente esatta: ricerche più recenti di G. C. Schmidt hanno, tuttavia, stabilito che questa legge è molto approssimativa per alcuni gruppi di sostanze, entro intervalli sufficientemente ristretti. Così, per i sei acidi, formico, acetico, propionico, butirrico normale, isobutirrico e isovalerianico, a uguali variazioni della pressione  $p$  corrispondono variazioni di temperatura anche quasi uguali, sebbene le temperature stesse siano diverse, poiché il primo degli acidi menzionati termina a  $t_1 = 100,5^\circ$ , l'ultimo a  $t_2 = 174,7^\circ$ ; queste ultime temperature corrispondono a  $p = 760\text{ mm}$ . Per  $p = 10\text{ mm}$ , si ha  $t'_1 = -2,3^\circ$  e  $t'_2 = 70,9^\circ$ ; questi valori danno  $t_1 - t'_1 = 102,8^\circ$  e  $t_2 - t'_2 = 103,8^\circ$ , cioè un risultato in notevole accordo con la legge di Dalton. Landolt ha fornito un altro esempio. Per gli alcoli la legge non è più valida, come ha dimostrato G. C. Schmidt in un altro lavoro, e per le sostanze che non hanno parentele chimiche si rivela del tutto inesatta. Basta, ad esempio, indicare che la tensione di vapore della benzene sotto  $80^\circ$  è superiore a quello dell'alcol, ma inferiore sopra  $80^\circ$ . Kahlbaum ha trovato un gran numero di casi simili; così il punto di ebollizione del fenolo a  $760\text{ mm}$  è  $181,4^\circ$  e quello dell'anilina  $183,9^\circ$ ; al contrario, a  $6\text{ mm}$  questi punti sono rispettivamente  $65,3^\circ$  e  $60,5^\circ$ . Kahlbaum ha riconosciuto che le sostanze, per le quali la differenza delle temperature di ebollizione (a  $760\text{ mm}$  e  $10\text{ mm}$ ) è grande, si distinguono anche per una grande dispersione

molecolare; ma le misurazioni di Mangold (1893) e Woring (1900) non hanno confermato questa legge.

Sembra che, nel numero dei casi, la legge di Dühring si avvicini molto più della realtà; essa si esprime con l'eguaglianza

$$\frac{t'_1 - t_1}{t'_2 - t_2} = q \quad (12.1)$$

dove  $t'_1, t'_2$  sono le temperature dove le tensioni di vapore di due sostanze sono uguali a  $p' = 760 \text{ mm}$ ,  $t_1, t_2$  le temperature dove le tensioni hanno uno stesso valore qualunque  $p$ ; infine  $q$  è una grandezza costante per ogni coppia di sostanze. Con la legge di Dalton, si ha  $q = 1$  per tutte le coppie di sostanze. Se si rapportano tutte le sostanze all'acqua, si ha  $t'_2 = 100$  e allora

$$\frac{t'_1 - t_1}{100 - t_2} = q \quad (12.2)$$

Dühring ha determinato la quantità  $q$  per molte sostanze, rapportandole all'acqua ( $q = 1$ ); ha ottenuto valori che vanno da 0,522 ( $\text{CO}_2$ ) fino a 2,292 (zolfo). Mangold (1893) ha trovato, nei suoi esperimenti, una soddisfacente conferma della formula (1a).

Ramsay e Young hanno impiegato la formula

$$\frac{T'_1}{T'_2} = \frac{T_1}{T_2} + c(T'_2 - T_2) \quad (12.3)$$

dove  $T_1$  e  $T'_1$  indicano le temperature assolute per una delle sostanze,  $T_2$  e  $T'_2$  per l'altra, alle pressioni  $p, p'$ ; il fattore  $c$  è in generale molto piccolo. Se  $c = 0$  la (2) diventa la (1), come si vede facilmente. Le ricerche di Richardson e altri hanno pienamente confermato l'esattezza della formula (2), che Everett (1902) e Porter (1907) hanno studiato teoricamente. Moss (1903) ha dato la formula

$$\frac{1}{T_2} = \frac{c}{T_1} + b \quad (12.4)$$

dove  $T_1, T_2$  si riferiscono alla pressione  $p$ , essendo  $c, b$  delle costanti, cioè quantità indipendenti da  $p$ . In un lavoro ulteriore, si è applicato la formula (2a) all'acqua e all'acido carbonico e l'ha trovata notevolmente confermata.

Passiamo ora alle formule che sono state proposte per rappresentare la funzione  $p = f(t)$ ; il loro numero è molto grande, ma cinque di loro sono, per ragioni diverse, di particolare importanza; le considereremo prima.

1. FORMULA DI YOUNG (1807). - Essa si scrive

$$p = (a + bt)^m \quad (12.5)$$

essendo  $a, b, m$  costanti. Tregold, Coriolis, Mellet, Pambour e altri, citati da Egen in una esposizione del 1833, si sono serviti della formula di Young.

Per il vapore acqueo, si hanno le espressioni seguenti:

$$\text{Tregold } p = 10 \left( \frac{t+75}{85} \right)^5$$

$$\text{Coriolis } p = 760 \left( \frac{1+0,01878t}{2,878} \right)^{5,355}$$

$$\text{Dulong } p = 760 [1 + 0,007153(t - 100)]^5$$

2. FORMULA DI ROCHE. - È stata proposta anche da Auguste e si scrive

$$p = p_0 b^{\frac{1}{1+ct}} \quad (12.6)$$

dove  $p_0$  è la tensione per  $t = 0$  e  $b, c$  numeri costanti. La si può così mettere nella forma

$$\log \frac{p}{p_0} = \frac{ht}{1 + ct} \quad (12.7)$$

Lo stesso Roche scriveva questa formula

$$p = 760 \cdot 10^{\frac{ax}{1+ax}} \quad (12.8)$$

dove  $x = t - 100$ . Ha trovato per il vapore acqueo  $a = 0,1644$  e  $c = 0,03$ .

Dulong ha riunito in una tabella i numeri ottenuti, per il vapore acqueo, utilizzando le formule di Tregold, Coriolis, Dulong e Roche; Regnault ha utilizzato anche l'espressione di Roche nella forma

$$p = a \cdot \alpha^{\frac{x}{1+mx}} \quad (12.9)$$

dove  $x = t + 20$ . Clapeyron, Auguste, Wrede e Holtzmann hanno cercato, ma senza successo, di ottenere teoricamente la formula di Roche. Clausius ha mostrato che la si può stabilire supponendo che i vapori seguano fino alla saturazione le leggi di Mariotte e Gay-Lussac.

Magnus ha espresso i risultati della sua ricerca sul vapore acqueo con la formula di Roche, scrivendola

$$p = p_0 \cdot 10^{\frac{at}{b+t}} \quad (12.10)$$

dove  $p_0 = 4,525 \text{ mm}$ ,  $a = 7,4475$ ,  $b = 234,69$ . In generale, la formula di Roche si applica molto bene; Brown e Zaiontschewski se ne sono serviti nelle diverse trasformazioni.

3. FORMULA DI BIOT. - Nel 1801 Dalton dedusse dalle sue osservazioni che  $p$  aumenta in progressione geometrica, quando  $t$  aumenta in progressione aritmetica. Questo porta alla formula  $p = p_0 a^T$ , che fornisce  $\log p = b + CT$ , Biot, per primo, ha proposto un'altra formula per  $\log p$ , ovvero:

$$\log p = a + bx^t + c\beta^t \quad (12.11)$$

Questa formula deve essere considerata come la più importante di tutte; è quella usata più spesso e la si utilizza ancora oggi, accontentandosi spesso di due termini, cioè prendendo

$$\log p = a + bx^t \quad (12.12)$$

Con  $\log p$  si intende il logaritmo ordinario di Briggs, che è più conveniente e pratico del logaritmo naturale. Naccari e Pagliani (1881), così come Schumann (1881), hanno mostrato che  $\alpha$  ha quasi lo stesso valore per liquidi diversi. Bartoli e Stracciati (1890) trovarono che, per 156 liquidi, il valore  $\alpha = 0,9932$  fornisce un ottimo accordo con le osservazioni.

Regnault ha utilizzato la formula di Biot per esprimere i risultati della sua vasta ricerca sulla pressione del vapore acqueo e di altri liquidi. In molti casi, Regnault ha scritto la formula di Biot nella forma

$$\log p = a + bx^\tau + c\beta^\tau \quad (12.13)$$

dove  $\tau = t + n$ , essendo  $n$  un numero determinato; in altre parole,  $\tau$  è una temperatura che non viene contata dallo zero della scala Celsius, ma da un altro punto fisso. Per il vapore acqueo Regnault ha fornito tre formule:

a) Per  $t$  compreso tra  $0^\circ$  e  $100^\circ$ :

$$\log p = a - bx^t + c\beta^t \quad (12.14)$$

I valori numerici delle costanti dati da Regnault non erano del tutto esatti, come ha mostrato Moitz (di Tiflis); i valori corretti sono i seguenti:

$$a = 4,7393707 \quad \log \alpha = 0,996725536 - 1 \quad \log \beta = 0,006864937$$

$$\log b = 0,611740767 \quad \log c = 0,131990711 - 2$$

b) Per  $t$  compreso tra  $-20^\circ$  e  $0^\circ$ :

$$p = a + b\alpha^{t+32} \quad (12.15)$$

$$a = -0,08038 \quad \log b = 0,60224724 - 1 \quad \log \alpha = 0,0333980$$

c) Per tutti i valori di  $t$  da  $20^\circ$  a  $+230^\circ$ , in particolare da  $100^\circ$  a  $230^\circ$ :

$$\log p = a - b\alpha^{t+20} - c\beta^{t+20}$$

$$a = 4,7393707 \quad \log \alpha = 0,998343862 - 1 \quad \log \beta = 0,994049292 - 1$$

$$\log b = 0,6924351 \quad \log c = 0,1397743$$

Gnoudine (1899) ha mostrato che le tre formule di Regnault per il vapore acqueo possono essere sostituite dall'unica formula avendo i coefficienti valori numerici differenti nei tre intervalli  $-20^\circ \div 46^\circ$ ,  $46^\circ \div 157^\circ$  e  $157^\circ \div 230^\circ$ .

$$\sqrt[6]{p} = a + bt + ct^2 + dt^3$$

Riportiamo qui sotto i valori delle costanti nella formula generale

$$\log p = a + b\alpha^{t+n} + c\beta^{t+n} \quad (12.16)$$

che sono state trovate da Regnault per alcune sostanze.

| Sostanza       | $n$ | $a$        | $b$        | $c$        | $\log \alpha$ | $\log \beta$   |
|----------------|-----|------------|------------|------------|---------------|----------------|
| Etere etilico  | +20 | 5,0286298  | +0,0002284 | -3,1906390 | 0,0145775     | 0,9968777 - 1  |
| Alcool etilico | +20 | 5,4562028  | -4,9809960 | +0,0485397 | 0,9970857 - 1 | 0,9409485 - 1  |
| Acetone        | -22 | 5,6092711  | -3,1660222 | -0,1479048 | 0,9369193 - 1 | 0,9827856 - 1  |
| Cloroformio    | -20 | 5,2253893  | -2,9531281 | -0,0668673 | 0,9974144 - 1 | 0,9868176 - 1  |
| $CCl^4$        | +20 | 12,0962331 | -9,1375180 | -1,9674890 | 0,9997120 - 1 | 0,99499780 - 1 |
| $CS^2$         | +20 | 5,4011662  | -3,4405663 | -0,2857386 | 0,9977623 - 1 | 0,9911997 - 1  |
| Mercurio       | 0   | 5,6640459  | -7,7449870 | +0,3819711 | 0,9987562 - 1 | 0,9880938 - 1  |
| $CO^2$         | +26 | 5,6771989  | -2,2651888 | +0,6888035 | 0,9947089 - 1 | 0,99100406 - 1 |
| $SH^2$         | +28 | 5,5881602  | -2,0718690 | +0,0145224 | 0,9966926 - 1 | 0,9579740 - 1  |
| $AzH^3$        | +22 | 11,5043330 | -7,4503520 | -0,9449674 | 0,9996014 - 1 | 0,9939729 - 1  |
| $SO^4$         | +28 | 5,6663790  | -3,0146890 | -0,1465400 | 0,9962989 - 1 | 0,9872900 - 1  |

Si devono a Zeuner tabelle molto comode per il calcolo di  $p$  con le formule di Regnault; ha fornito tabelle analoghe per il calcolo di

$$\frac{1}{p} \frac{dp}{dt}$$

Regnault ha notato che il terzo termine della formula (5) non ha una grande importanza e che  $\alpha$  è quasi lo stesso per tutte le sostanze. Si ha in media  $\alpha = 0,9932$ ; Bartoli e Stracciati adottarono quindi la formula

$$\log p = a + b(0,9932)^t \quad (12.17)$$

la quale, come abbiamo già detto, esprime molto bene i risultati di 156 diverse serie di osservazioni.

La formula di Biot è stata utilizzata nella forma (5), (5, a) o (7) da molti autori dopo Regnault, tra cui Ramsay e Young, Battelli, S. Young, Naccari e Pagliani, G. C. Schmidt, Grassi, Schumann, Landolt, Vincent e Chappuis, ecc.

Citeremo due esempi di particolare interesse.

*Mercurio.* Ramsay e Young hanno preso

$$\log p = a + b\alpha^{t-160}$$

$$a = 4,493745 \quad b = -3,890276 \quad \log \alpha = 1,9980029$$

*Acqua.* Battelli ha adottato la formula

$$\log p = a + b\alpha^t + c\beta^t$$

e ha trovato

| Temperatura                | $a$       | $b$       | $c$       | $\log \alpha$  | $\log \beta$   |
|----------------------------|-----------|-----------|-----------|----------------|----------------|
| $-10^\circ \div 100^\circ$ | 4,7325067 | 0,0137486 | -4,101985 | 0,00701402     | 0,99670488 - 1 |
| $100^\circ \div 200^\circ$ | 6,2098803 | -2,190434 | -5,015341 | 0,98524460 - 1 | 0,99824205 - 1 |
| $200^\circ \div 300^\circ$ | 6,3210426 | -2,248200 | -5,025107 | 0,98640132 - 1 | 0,99824089 - 1 |

4. LE FORMULE DI BERTRAND. — Passiamo alle formule che sono state stabilite teoricamente, ma basate su certe ipotesi o altre formule, il cui carattere è certamente empirico. Tali sono le formule di Bertrand, così come quella di Dupré-Hertz di cui parleremo più avanti. Si ottengono tutte partendo dalla formula fondamentale (11-52), nella quale possiamo qui trascurare  $s$  rispetto a  $\sigma$ . Prenderemo quindi

$$\rho = AT\sigma \frac{\partial p}{\partial t} \quad (12.18)$$

dove  $\rho$  indica il calore latente di vaporizzazione,  $\sigma$  il volume specifico del vapore saturo; considereremo più avanti i metodi per determinare quest'ultima quantità. Bertrand ha fornito quattro diverse formule, che indicheremo mostrando brevemente come si deducono dalla formula (8).

a) Bertrand trova che si può porre per il vapore acqueo  $p\sigma = R(T + a)$  e  $\rho = m - nT$ ; la (8) dà allora

$$\frac{dp}{p} = \frac{m - nT}{ART(T + \sigma)} dt$$

Si ha quindi, per integrazione

$$p = K \frac{T^\alpha}{(T + a)^\beta} \quad (12.19)$$

Per l'acqua,  $\alpha = 79,623$ ;  $\beta = 88,578$ ;  $a = 126,37$  e  $\log K = 34,21083$ .

b) Zeuner ha stabilito, per diverse sostanze, tabelle della grandezza  $\varphi = A p \sigma / \rho$ . Per alcune sostanze,  $\varphi$  non varia molto rapidamente con la temperatura. Se si pone  $\rho = 1/n$ , con  $n$  un numero costante, la (8) dà  $np = T \frac{dp}{dt}$ , da cui

$$p = KT^n \quad (12.20)$$

Bertrand dà i valori di  $K$  e di  $n$  per Hg ( $n = 13,35$ ),  $CO^2$  ( $n = 7,5$ ) e l'alcool ( $n = 17,2$ ).

c) Per molte sostanze, si può porre

$$\varphi = \frac{A p \sigma}{\rho} = aT - b$$

Così, per l'acqua,  $\varphi = 0,000254758T - 0,019131$ . La formula (8) dà

$$\frac{dt}{T(aT - b)} = \frac{dp}{p}$$

Si può facilmente porre l'integrale nella forma

$$p = K \left( \frac{T - \lambda}{T} \right)^n \quad (12.21)$$



dove  $K, n = \frac{1}{b}$  e  $\lambda = \frac{b}{a}$  sono costanti. Questa è la formula comunemente nota come formula di Bertrand.

Bertrand ha notato, nel determinare  $n$  e  $\lambda$  per diverse sostanze, che si può far variare l'esponente  $n$  entro ampi limiti e ottenere, con una corrispondente scelta del valore di  $\lambda$ , formule che concordano quasi altrettanto bene con i risultati delle osservazioni. Ad esempio, possiamo prendere, per il vapore acqueo,

$$\begin{array}{cccc} n = 43 & 50 & 74 & 100 \\ \lambda = 88,3 & 78,3 & 56,7 & 43,2 \end{array}$$

Ben inteso, il fattore  $K$  cambia con  $n$  e  $\lambda$ .

Bertrand ha preso, per molte sostanze,  $n = 50$  e ha posto

$$p = K \left( \frac{T - \lambda}{T} \right)^{50}$$

si ottengono allora per  $\lambda$  i seguenti valori

| Sostanza | $\lambda$ | Sostanza | $\lambda$ |
|----------|-----------|----------|-----------|
| Acqua    | 78,3      | $CCl^4$  | 61,667    |
| Alcool   | 76,0      | $SO^2$   | 49,459    |
| Etere    | 55,4      | $CO^2$   | 35,00     |
| $AzH^3$  | 46,728    | $S$      | 134,89    |
| $CS^2$   | 54,784    |          |           |

Si ha per il cloroformio  $n = 20$ ,  $\lambda = 120$ ; per il protossido d'azoto  $n = 200$ ,  $\lambda = 8,853$ ; per la benzene  $n = 25$ ,  $\lambda = 106,92$ , ecc. Per il vapore di mercurio, Bertrand ha dato la formula

$$p = K \left( \frac{T}{T + 186} \right)^{50}$$

d) Si è osservato, per alcune sostanze, che la formula (9, c) esprime i risultati delle misure tanto meglio quanto  $n$  è più grande. Bertrand quindi ha posto  $n = \infty$ , di modo che

$$p = K 10^{-\frac{\lambda}{T}} \quad (12.22)$$

Si ha per il protossido di azoto  $\log \lambda = 2,8855481$ , per l'idrogeno solforato  $\lambda = 923,97$ ; Herrmann (1879, quindi prima di Bertrand) ha proposto una formula identica alla (9,c).

5. FORMULA DI DUPRÉ-HERTZ. - Si scrive

$$\log p = k - m \log T - \frac{n}{T} \quad (12.23)$$

dove  $m, n, k$  sono costanti. La si può mettere nella forma

$$p = K T^{-m} e^{-\frac{n}{T}} \quad (12.24)$$

Questa formula è stata stabilita in molti modi, essendo le costanti  $m, n$  diversamente espresse da altre grandezze fisiche. La formula (10) è usata molto spesso e può, dopo la formula Biot, essere considerata la più importante; è detta anche formula di Rankine (1866), ma già Kirchhoff (1858) l'aveva proposta ed utilizzata. Si ottiene, supponendo che il vapore saturo segua le leggi

di Mariotte e Gay-Lussac e che il calore latente di vaporizzazione  $\rho$  sia una funzione lineare della temperatura; si ha quindi

$$p\sigma = RT \quad \rho = \alpha - \beta T \quad (12.25)$$

essendo  $R$  la costante della formula di Clapeyron per un gas perfetto. La (8) dà, sostituendo  $\sigma$  e  $\rho$  con i loro valori,

$$\alpha - \beta T = \frac{AT^2 R}{p} \frac{dp}{dt}$$

o

$$\frac{dp}{p} = \frac{\alpha}{AR} \frac{dt}{T^2} - \frac{\beta}{AR} \frac{dt}{T}$$

Ponendo

$$\begin{cases} m = \frac{\beta}{AR} = \frac{\beta}{c_p - c_v} \\ n = \frac{\alpha}{AR} = \frac{\alpha}{c_p - c_v} \end{cases} \quad (12.26)$$

(per un gas perfetto, si ha  $AR = c_p - c_v$ , si ha la formula (10)

$$\log p = k - m \log T - \frac{n}{T}$$

essendo  $k$  una costante; le (11,a) e (11,b) indicano il significato fisico delle grandezze  $m, n$ .

Hertz ha stabilito in modo diverso questa formula. Egli parte dall'espressione del calore interno di vaporizzazione,

$$\rho_i = A(\sigma - s) \left( T \frac{\partial p}{\partial t} - p \right) \quad (12.27)$$

La formula (11-38), si può inoltre scrivere

$$\rho_i = \rho'_i - (C - c_v)(T - T') \quad (12.28)$$

dove  $C$  indica il calore specifico del liquido,  $c_v$  quello del vapore a volume costante. Sia  $T'$  la normale temperatura di ebollizione ( $p = 760 \text{ mm}$ ); introduciamo la grandezza

$$L = \rho'_i + (C - c_v)T$$

la (12,a) allora diviene

$$\rho'_i = L - (C - c_v)T \quad (12.29)$$

Portando la (12,c) nella (12), trascurando  $s$  e sostituendo  $\sigma$  con il suo valore ricavato da  $p\sigma = RT$ , si ottiene un'equazione che, per integrazione, porta alla formula (10), con

$$\begin{cases} m = \frac{C - c_v}{AR} - 1 = \frac{C - c_v}{c_p - c_v} \\ n = \frac{L}{AR} = \frac{L}{c_p - c_v} \end{cases} \quad (12.30)$$

Una formula simile può essere stabilita per la tensione  $p'$  del vapore di una sostanza solida e quindi trovare il rapporto  $p : p'$ . Hertz ha calcolato, utilizzando la formula (10), le tensioni  $p$  del vapore di mercurio riportate in precedenza: in questo caso

$$k = 20,30018 \quad m = 3,8628 \quad n = 2792,2$$

Altri modi di stabilire la formula (10) sono dovuti a Gibbs, J. J. Thomson, Bertrand, Kraiévitch (1891), Grätz e altri ancora. Sebbene ci si basi, per stabilire la (10), sull'uguaglianza  $p\sigma = RT$ , che si adatta solo a piccoli valori di  $p$ , si nota tuttavia che questa formula esprime molto bene i risultati delle osservazioni, se la si considera come una formula *empirica*, cioè se le costanti  $k, m, n$  sono determinate mediante i risultati delle osservazioni stesse. Ciò è stato sottolineato da Guldberg, Bertrand, Barus e in particolare Juliusburger (1900).

Bertrand ha mostrato che la (10) era applicabile a 16 tra i vapori studiati da Regnault. Ha trovato:

| Sostanza   | $k$      | $m$     | $n$     |
|------------|----------|---------|---------|
| Acqua      | 17,44324 | 3,8682  | 2798,0  |
| Etere      | 13,42311 | 1,9787  | 1729,97 |
| Alcool     | 21,44687 | 4,2248  | 2734,8  |
| Cloroformi | 19,29793 | 3,9158  | 2179,1  |
| $SO^2$     | 16,99036 | 3,2198  | 1604,8  |
| $AzH^3$    | 13,37156 | 1,8726  | 1449,8  |
| $CO^2$     | 6,41443  | -0,4186 | 819,77  |
| $S$        | 19,1074  | 3,4048  | 4684,5  |

Barus ha espresso i risultati delle sue osservazioni sulla tensione di vapore di S, Cd, Zn e Bi con la formula (10). Ha trovato che la grandezza  $m$  è la stessa per queste sostanze, come mostrato nella tabella seguente:

| Sostanza | $k$    | $m$   | $n$   |
|----------|--------|-------|-------|
| $S$      | 19,776 | 3,868 | 4458  |
| $Cd$     | 20,63  | 3,868 | 7443  |
| $Zn$     | 20,98  | 3,868 | 8619  |
| $Bi$     | 21,51  | 3,868 | 12862 |

Juliusburger (1900) sottopose la formula (10) ad uno studio teorico molto completo e ne verificò l'applicazione su un centinaio di sostanze. È arrivato al risultato che questa formula è teoricamente valida solo per tensioni molto basse, ma che la sua portata empirica e il suo uso pratico si estendono molto oltre e vanno anche, per alcune sostanze, allo stato critico.

6. FORMULA DI NERNST. - Nel 1906 fu pubblicata un lavoro molto importante di Nernst, nel quale, tra molti altri risultati, viene data la formula generale

$$\log p = -\frac{\lambda_0}{4,571T} + 1,75 \log T - \frac{\varepsilon}{4,571}T + C \quad (12.31)$$

dove le costanti  $\lambda_0, \varepsilon, C$  hanno un significato teorico ben determinato. Sia  $\lambda$  il calore di vaporizzazione; Nernst pone

$$\lambda = (\lambda_0 + 3,5T - \varepsilon T^2) \left(1 - \frac{p}{\lambda}\right)$$

dove  $\lambda$  è la pressione critica; le grandezze  $\lambda_0, \varepsilon$  sono definite da questa formula. La costante di integrazione  $C$  ha un'interpretazione che qui non indicheremo. La formula (12,e) è stata utilizzata da Nernst e Levy (1909) per  $H^2O$ , da Brill (1906) per  $AzH^3$  e da Falck (1908) per Cl.

7. Tra le diverse altre formule, ricorderemo ancora le seguenti:

$$\begin{array}{ll} \text{Prony} & p = ax^t + b\beta^t + c\gamma^t \\ \text{Kessler} & \log p = a - b \arctan \frac{\alpha}{\beta+t} \\ \text{Broch} & p = a10^{\frac{f(t)}{1+\alpha t}} \quad \alpha = 0,00367 \\ & f(t) = b + ct + dt^2 + ct^3 + ft^4 \\ \text{Antoine} & \log p = A - \frac{B}{t+c} \end{array}$$

Per l'acqua, la formula di Antoine è

$$\log p = 5,4310 - \frac{1956}{1 + 260}$$

esprime bene i risultati delle osservazioni di Cailletet e Colardeau. Bogaiewski ha dimostrato che la formula di Antoine può essere applicata solo a vapori che seguono, fino alla saturazione, le leggi di Mariotte e Gay-Lussac.

$$\text{Jaronilek} \quad T = a + bp^{\frac{1}{4}} + \frac{C}{p}$$

Per l'acqua, questa formula diventa

$$t = 8 + 97p^{\frac{1}{4}} - \frac{5}{p}$$

Per grandi valori di  $p$ , si ottiene la formula

$$p = \left( \frac{t - a}{b} \right)^4$$

data da Dupernay per il vapore acqueo.

Thiesen (1899) ha stabilito, per l'acqua, la formula empirica

$$(t + 273) \log \frac{p}{760} = 5,409(t - 100) - 0,508 \cdot 10^{-8} [(365 - t)^4 - 265^4]$$

che contiene solo due costanti, poiché  $100^\circ$  è la temperatura di ebollizione alla pressione  $p = 760 \text{ mm}$ , e  $365^\circ$  la temperatura critica ( $265 = 365 - 100$ ). Henning (1907) ha mostrato che questa formula corrisponde in modo notevole alle migliori misure.

Grätz (1903) ha sostituito la formula (10) o (11) di Dupré-Hertz con una formula più generale, sostituendo, nel ragionamento sopra indicato, alla relazione  $p\sigma = RT$  di Boyle e Gay-Lussac, quello di van der Waals che è più esatta. Ha ottenuto la formula

$$pc^{-\frac{\alpha p}{T}} = kT^{-m}c^{-\frac{n}{T}} \quad (12.32)$$

che differisce dalla (11) solo per il secondo fattore del secondo membro;  $\alpha$  è un numero molto piccolo, cosicché è solo per un'alta pressione  $p$  che si nota una differenza tra la (11) e la (12,g). Si deduce dalla (12,g) la formula approssimata

$$\log p = k - m \log T - \frac{n}{T} + \alpha c^{k - \frac{n}{T}} T^{-(m+1)}$$

che differisce dalla (10) solo per l'ultimo termine. Per l'acqua, Grätz ha ottenuto, per confronto con le osservazioni di Cailletet e Colardeau,  $k = 22,8843$ ;  $m = 4,717$ ;  $n = 2936,6$  e  $\alpha = 0,0005547$ . Anche Woring (1900) ha generalizzato la formula (11).

Dühring dapprima e Winkelmann dopo hanno introdotto una formula molto semplice e tuttavia molto utile; la si può scrivere

$$\frac{p}{p_0} = \left( \frac{T - T_1}{T_0 - T_1} \right)^y = \left( \frac{t - t_1}{t_0 - t_1} \right)^y$$

dove  $p, p_0$  sono le tensioni alle temperature  $T$  e  $T_0$ ;  $T_1$  e  $y$  sono costanti.

Altre formule sono state proposte da De Heen, Gerber, Dittmar e Fawsitt, Pictet, Schlemüller, ecc. Nel cap. XIII, § 9, faremo conoscere una formula di van der Waals, che poggia sulla teoria dei corrispondenti stati.

8. Alcuni autori hanno proposto formule che esprimono una relazione tra la tensione  $p$  e il volume specifico  $\sigma$  di un vapore saturo. Questa è la formula di Rankine per il vapore acqueo,

$$p\sigma^{\frac{17}{16}} = C$$

e quella di Zeuner

$$p\sigma^\mu = C$$

dove si ha  $\mu = 1,0646$ ,  $C = 1,7049$  per il vapore acqueo.

Altre formule sono state indicate da Ciccone, Winkelmann e Antoine.

9. Planck, Clausius e Maxwell hanno dimostrato che, se si conosce per un vapore non saturo l'equazione di stato  $p = F(v, t)$ , si può trovare la tensione del vapore saturo in funzione della temperatura. Torneremo su questa questione più avanti.

## 7. Tensione di vapore saturo in funzione della curvatura della superficie del liquido e delle forze esterne agenti su questa superficie

W. Thomson (Lord Kelvin) ha mostrato nel 1870 che la tensione di un vapore saturo deve dipendere dalla curvatura della superficie del liquido. Quando, a una data temperatura, la tensione di vapore al di sopra di una superficie liquida piana è  $p$ , e al di sopra di una superficie curva  $p_1$ , si ha

$$p_1 = p + \frac{\alpha\delta}{D - \delta} \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (12.33)$$

dove  $D$  è la densità del liquido,  $\delta$  la densità del vapore (riferito all'acqua),  $\alpha$  la tensione superficiale,  $R_1, R_2$  i raggi di curvatura principali contati positivamente verso l'interno del liquido.

Secondo la formula (13), la tensione di vapore è maggiore sopra una superficie convessa che sopra una superficie piana, e minore sopra una superficie concava.

La formula (13) può essere stabilita in molti modi; ci limiteremo al più semplice. Si consideri, sotto una campana vuota d'aria (fig. 218), un recipiente che contiene un liquido e, in quest'ultimo, un tubo capillare verticale, dove il liquido sale al piano orizzontale AB all'altezza  $h$ . La tensione di vapore, che è uguale a  $p$  alla superficie CD del liquido nel recipiente, deve diminuire allontanandosi da questa superficie verso l'alto, nello stesso modo in cui la densità dell'aria diminuisce quando si sale al di sopra della superficie della terra. Se  $p'$  è la tensione di vapore al livello AB nella campana, si ha

$$p = p' + h\delta \quad (12.34)$$

dove  $\delta$  designa la densità media del vapore tra CD e AB, e, conseguentemente,  $h\delta$  il peso della colonna di vapore che preme sull'area unitaria di CD. La tensione di vapore  $p_1$  all'interno del tubo capillare, al di sopra del menisco ricurvo, è necessariamente uguale a  $p'$ , altrimenti sarebbe possibile un *perpetuum mobile*. Infatti, se avessimo  $p_1 > p'$ , ad esempio  $p_1 = p$ , una vaporizzazione continua si verificherebbe nel tubo E; il vapore scenderebbe e si condenserebbe sulla superficie CD, e si avrebbe nel tubo un flusso permanente di liquido dal basso verso l'alto, che potrebbe servire come fonte di lavoro.

A ciò si può obiettare che la vaporizzazione in E produrrebbe un raffreddamento del liquido in questo tubo, e la condensazione su CD una cessione di calore nel liquido CD; ma questo comporterebbe una diminuzione di  $p_1$  e un aumento di  $p$  e di conseguenza anche di  $p'$ . Poiché CD ed E sono in comunicazione attraverso la colonna capillare di liquido, il risultato sarebbe un flusso di calore da CD a E, e di conseguenza la vaporizzazione in E non potrebbe arrestarsi, l'equilibrio sarebbe impossibile. Non possiamo quindi avere  $p_1 > p'$ ; per lo stesso motivo non si ha  $p_1 < p'$ ; di conseguenza  $p_1 = p'$ , vale a dire, secondo la (14),

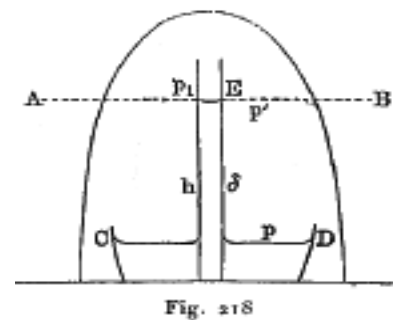
$$p_1 = p - h\delta \quad (12.35)$$

La pressione totale sopportata dal piano orizzontale CD deve essere la stessa all'esterno e all'interno del tubo; è la condizione dell'equilibrio idrostatico del liquido. La pressione  $P$  alla superficie del liquido è determinata dalla formula di Laplace

$$P = K + \alpha \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)$$

dove  $K$  indica la pressione quando la superficie del liquido è piana. All'esterno del tubo vi è quindi una pressione totale nel liquido, sotto la superficie CD, che è  $p = K$ ; all'interno del tubo

Figura 12.2: \*



questa pressione totale è pari a  $p_1 + hD + P$ , essendo  $D$  la densità del liquido. Uguagliando queste pressioni, sostituendo  $P$  con il suo valore e togliendo  $K$  da entrambe le parti, si ha

$$p_1 = p - hD - \alpha \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (12.36)$$

Determiniamo  $h$  con la (15,a) e portiamo il suo valore nelle (15,b), viene

$$p_1 - p = (p_1 - p) \frac{D}{\delta} - \alpha \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)$$

da cui la formula (13)

$$p_1 = p + \frac{\alpha\delta}{D - \delta} \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)$$

Se il menisco è concavo, come in figura,  $R_1, R_2$  sono negativi, cioè diretti nello spazio al di sopra del liquido, e quindi si ha  $p_1 < p$ . Quando la parete del tubo non è bagnata dal liquido, AB è sotto CD e la superficie del liquido nel tubo è convessa; abbiamo quindi  $p_1 > p$ .

Altre dimostrazioni della formula (13) di W. Thomson sono dovute a Warburg, R. Helmholtz (figlio), Principe Galitzine, Fitzgerald, Stefan, e in particolare a Duhem. Alla superficie di una piccola sfera liquida di raggio  $R$ , si ha, trascurando al denominatore la grandezza  $\delta$  rispetto a  $D$ ,

$$p_1 = p + \frac{2\alpha\delta}{DR} \quad (12.37)$$

Per una piccola sfera d'acqua,  $\alpha = 7,6 \text{ mmg}$  per millimetro; ponendo  $D = 1$ ,  $\delta = 0,000017$  alla temperatura ordinaria, si ottiene

$$p_1 - p = \frac{0,00026}{R} \quad (12.38)$$

dove  $R$  deve essere espresso in millimetri, essendo l'eccesso  $p_1 - p$  valutato in millimetri di colonna d'acqua. La formula (15, d) mostra che, per  $R = 1 \text{ mm}$ , la differenza tra le tensioni di vapore alla superficie di una piccola sfera e alla superficie di un piano è uguale a circa  $0,0003 \text{ mm}$  di acqua o a  $0,00002 \text{ mm}$  di mercurio. Per le gocce che costituiscono le nuvole, possiamo porre approssimativamente  $R = 0,01 \text{ mm}$  e si ha  $p_1 - p = 0,03 \text{ mm}$ . Se il diametro delle gocce è uguale alla lunghezza d'onda di una radiazione luminosa nella parte centrale dello spettro, si ottiene approssimativamente  $p_1 - p = 1 \text{ mm}$  di colonna d'acqua. Si vede da questi esempi che  $p_1 - p$  è in generale una quantità molto piccola. Quando la temperatura aumenta,  $\delta$  aumenta, mentre  $\alpha$  diminuisce. Alla temperatura critica, si ha  $\delta = D$ ; la formula (13) indica che l'equilibrio è possibile solo per  $\alpha = 0$  e  $p_1 = p$ , il che è confermato sperimentalmente, come vedremo in seguito. Le formule (15,a) e (15,b) danno, per  $R_1 = R_2 = -R$ ,

$$h = \frac{2\alpha}{(D - \delta) R} \quad (12.39)$$

Abbiamo stabilito, nel I Volume, una formula per l'altezza dell'aumento  $h$ , che diviene con le attuali notazioni

$$h = \frac{2\alpha}{DR} \quad (12.40)$$

La formula (16) è più esatta, specialmente a temperature relativamente alte, dove  $\delta/D$  non è una quantità molto piccola.

Bacon (1905) dimostrò con un semplice esperimento che le precedenti considerazioni erano giustificate. In un recipiente chiuso, c'è etere allo stato liquido e vapore. Quattro tubi verticali dello stesso diametro sono immersi con la loro estremità inferiore nel liquido. Uno di questi

tubi è aperto ad entrambe le estremità e l'etere sale in esso fino a una certa altezza. Gli altri tre tubi sono chiusi all'estremità inferiore e riempiti di etere a diverse altezze. Dopo un tempo abbastanza lungo (fino a 9 mesi), si riscontra che è avvenuta una distillazione e che i quattro tubi contengono tutti la stessa altezza di liquido.

Dalla formula (13) derivano una serie di conseguenze, che dimostrano che il fatto notevole scoperto da W. Thomson non deve svolgere un ruolo secondario in alcuni fenomeni naturali. Consideriamo un gran numero di piccolissime gocce di liquido di diverse dimensioni, ad esempio una nuvola, un flusso di vapore acqueo o il deposito liquido che si forma in una condensazione di vapore (in particolare quando si respira contro un vetro freddo); più piccola è una goccia, maggiore è la sua tensione di vapore; *le gocce piccole devono quindi essere assorbite da quelle grandi*, la dimensione delle gocce deve eguagliarsi. R. Helmholtz ha indicato il seguente fatto: quando un sottile strato di vapore si condensa su un disco di vetro e tra le gocce ve ne sono alcune più grandi delle altre, attorno ad esse si forma un anello secco sulla superficie del disco; ogni goccia grande assorbe le piccole gocce vicine.

J. J. Thomson e Bock hanno evidenziato il ruolo dell'assorbimento delle più piccole gocce in un getto di vapore, sulla base delle interessanti osservazioni di R. Helmholtz e Aitken. J. J. Thomson ha indicato il ruolo delle piccole polveri nella precipitazione del vapore, dopo che R. Helmholtz aveva scoperto che la tensione di vapore in assenza di particelle di polvere può superare parecchie volte (fino a dieci volte) il suo limite normale, senza la condensazione del vapore. Il vapore infatti non può dare origine a germi di gocce, a causa della sua altissima tensione. Intorno alle particelle di polvere, invece, si formano gocce relativamente grandi, attorno alle quali la tensione di vapore si discosta poco da quella normale.

La condensazione del vapore da parte di sostanze igroscopiche porose è spiegata dal fatto che la tensione del vapore saturo all'interno dei canali più lisci, pieni di liquido, è inferiore che all'aria aperta.

Anche il fenomeno scoperto da W. Thomson gioca un ruolo importante nell'ebollizione dei liquidi. Esso spiega perfettamente l'azione di una bolla d'aria introdotta in un liquido. Con una bolla molto piccola, ad es. attorno a una superficie a forte curvatura positiva, la tensione di vapore è notevolmente ridotta; in un liquido assolutamente puro, quindi non possono formarsi piccole bolle.

Altri lavori teorici si devono a vari scienziati, in particolare a Bakker (1907); si possono anche citare qui le ricerche di O. Lehmann relative all'influenza della curvatura superficiale su alcuni fenomeni nei cristalli liquidi.

Cantor (1895) ha mostrato teoricamente e sperimentalmente che il "punto di rugiada", al quale un vapore si condensa sulla superficie di un corpo allo stato solido, è superiore o inferiore alla temperatura di saturazione, a seconda che il liquido bagni o meno la superficie.

Blondlot e Warburg hanno mostrato che un campo elettrico può agire sulla tensione di un vapore saturo. Sia  $p$  la tensione di vapore all'esterno del campo elettrico e  $p'$  la tensione alla superficie elettrizzata,  $\sigma$  la densità elettrica,  $H$  l'intensità del campo alla superficie, quindi  $H = -4\pi\sigma$ . Inoltre, sia  $\delta$  la densità di vapore,  $D$  la densità del liquido. Si ha, secondo Blondlot,

$$p' - p = -\frac{2\pi\sigma^2\delta}{D} = -\frac{H^2\delta}{8\pi D} \quad (12.41)$$

e quindi  $p' < p$ . Ma Gouy (1909) ha mostrato che questa relazione deve essere sostituita da quella più esatta

$$p' - p = \frac{H^2}{8\pi} \left( K - 1 - \frac{\delta}{D} \right) \quad (12.42)$$

dove  $K$  è la costante dielettrica del vapore. Per molti vapori, questa formula potrebbe dare  $p' > p$ ;  $K - 1$  e  $\delta/D$  qui sono piccole frazioni. Duhem (1890) e Koenigsberger (1898) hanno introdotto formule analoghe per l'influenza di un campo magnetico sulla tensione di vapore.

Schiller ha generalizzato il risultato di W. Thomson e Blondlot. Ha stabilito che qualsiasi forza  $f$ , che agisce alla superficie di separazione di un liquido e di un vapore, oltre alla pressione  $K$  relativa a una superficie piana, deve influire sulla tensione di vapore  $p$  rendendola generalmente uguale a

$$p_1 = p + \frac{\delta}{D - \delta} f \quad (12.43)$$

indicando  $\delta$ , come sopra, la densità del vapore,  $D$  quella del liquido. Nel caso di una superficie curva,  $f$  è l'incremento positivo o negativo della pressione normale ed è uguale a  $\alpha \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)$ , così che la formula (13) è una particolarizzazione della (17) di Schiller. Sokoloff ha presentato varie obiezioni contro il ragionamento con cui Schiller ha stabilito la sua formula. Kistiakowski ha dato una dimostrazione originale di questa formula.

Schiller ha indicato un nuovo caso molto significativo dell'applicazione della formula (17), quello in cui un gas è mescolato al vapore. Il gas, che preme sulla superficie del liquido, deve aumentare la pressione del vapore; deve in qualche modo pressare il liquido, per rilasciarne il vapore. Schiller (1896) è riuscito a mostrare, con una serie di esperimenti, che la vaporizzazione del liquido è attivata dalla pressione che un gas esercita alla sua superficie. Ha scoperto che a una pressione di  $115 \text{ atm}$ , a una temperatura e a volume datai, si vaporizza quasi 2,9 volte più etere e 2,4 volte più cloroformio che alla pressione di  $1 \text{ atm}$ . Gli interessanti esperimenti di Schiller spiegano i fenomeni di dissoluzione di corpi allo stato liquido o solido in gas compressi, osservati da Hannay e Hogarth (1880), Cailletet (1880) e Villard (1896).

G. Lippmann (1911) propose di considerare l'azione della gravità su un gas disciolto in una colonna liquida verticale, e di dedurne la spiegazione del fenomeno di Lord Kelvin.

## 8. Calcolo del volume specifico e della densità dei vapori saturi

Il volume specifico  $\sigma$  e la densità  $\delta$  di un vapore saturo possono essere misurati con vari metodi che considereremo in seguito. La grandezza  $\sigma$  può essere ulteriormente calcolata con la formula

$$\sigma = s + \frac{\rho E}{T \frac{dp}{dt}} \quad (12.44)$$

dove  $E$  è l'equivalente meccanico del calore,  $\rho$  il calore latente di vaporizzazione,  $p$  la tensione di vapore saturo, supponendo che le ultime due grandezze siano ben note per la data sostanza. Il peso specifico  $s$  del liquido può essere trascurato. Il volume specifico  $\sigma$  è una funzione decrescente della temperatura. Per il vapore acqueo,  $\rho$  e  $p$  e quindi anche  $\frac{dp}{dt}$  sono ben noti; Clausius ha calcolato i valori di  $\sigma$  per le temperature comprese tra  $58,21^\circ$  e  $144,74^\circ$  alle quali Fairbairn e Tate hanno determinato sperimentalmente tale grandezza; riportiamo in seguito una tabella dei valori trovati da questi autori e di quelli calcolati da Clausius utilizzando la formula (18).

Un tempo si pensava che un vapore seguisse, fino alla saturazione, le leggi di Mariotte e Gay-Lussac, cioè che la sua densità  $\Delta$ , riferita all'aria alla stessa pressione  $p$  e alla stessa temperatura  $t$ , fosse una grandezza costante pari alla densità  $\Delta_0$  del vapore fortemente surriscaldato ottenuto con uno dei metodi considerati nel Volume I o mediante la formula teorica  $\mu = 28,88\Delta_0$ , dove  $\mu$  indica il peso molecolare del vapore. Per il vapore acqueo, si ha  $\mu = 17,9$  e quindi  $\Delta_0 = 0,622$ .

Stabiliremo ora le espressioni di  $\sigma$  e di  $\delta$ , supponendo che il vapore segua fino a saturazione le leggi di Mariotte e Gay-Lussac, cioè che  $\Delta = \Delta_0$ . Siccome si intende, in generale, per  $\sigma$ , il volume in metri cubi occupato da un chilogrammo di vapore, si deve prendere  $\delta$  uguale al numero di chilogrammi che pesa un metro cubo di vapore. Se  $D$  è il numero di chilogrammi che pesa un metro cubo d'aria alla pressione  $p_1$  del vapore saturo a  $t^\circ$ , si ha evidentemente  $\delta = D\Delta_0$ .

Ma poiché  $D_0 = 1,293$  è il peso in chilogrammi di un metro cubo d'aria a  $0^\circ$  e a  $760 \text{ mm}$ , si ha

$$D = \frac{D_0 p}{760(1 + \alpha t)} = \frac{1,293 \times 273p}{760T} = 0,4645 \frac{p}{T}$$



essendo  $T$  la temperatura assoluta; di conseguenza

$$\delta = 0,4645 \frac{p \Delta_0}{T} \frac{kg}{m^3} \quad (12.45)$$

e il valore inverso è

$$\sigma = 2,1528 \frac{T}{p \Delta_0} \frac{m^3}{kg} \quad (12.46)$$

$p$  è qui la tensione di vapore saturo alla temperatura assoluta  $T$ , espressa in millimetri di colonna di mercurio. Il confronto dei valori di  $\sigma$  trovati con l'ausilio della formula (18,b) con quelli dati sperimentalmente ci permetterà di riconoscere se i vapori seguono le leggi di Mariotte e Gay-Lussac fino a saturazione. Si ha  $\Delta_0 = 0,622$  per il vapore acqueo e quindi

$$\begin{aligned} \delta &= 0,2889 \frac{p}{T} \frac{kg}{m^3} \\ \sigma &= 3,4611 \frac{T}{p} \frac{m^3}{kg} \end{aligned}$$

per  $t = 100^\circ$ , cioè  $T = 373$ , e per  $p = 760$ , si ottiene  $\sigma = 1,70$ . Se quindi il vapore acqueo a  $100$  seguisse la legge di Mariotte fino alla pressione di  $760\text{ mm}$ , cioè fino alla saturazione, un chilogrammo occuperebbe un volume  $\sigma$  di  $1,70\text{ m}^3$ ; ma in realtà  $\sigma$  è più piccolo e, secondo Zeuner, si ha  $\sigma = 1,65$ ; la densità  $\Delta$  rispetto all'aria è quindi maggiore di  $\Delta_0 = 0,622$  e si ha

$$\Delta = \frac{1,70}{1,65} 0,622 = 0,641$$

Clausius ha fornito i valori seguenti della densità  $\Delta$  del vapore saturo rispetto all'aria:

|                     |            |             |             |             |
|---------------------|------------|-------------|-------------|-------------|
| $t^\circ = 0^\circ$ | $50^\circ$ | $100^\circ$ | $150^\circ$ | $200^\circ$ |
| $\Delta = 0,622$    | $0,631$    | $0,645$     | $0,666$     | $0,698$     |

Altri autori hanno riscontrato un aumento più lento di  $\Delta$  con la temperatura, ma in ogni caso  $\Delta$  è a qualsiasi temperatura diversa da  $\Delta_0$ . Tuttavia, a basse temperature, si ottiene una densità di vapore saturo che si discosta molto poco dalla densità teorica  $\Delta_0$  del vapore molto lontano dalla saturazione. Ne risulta che alle temperature relativamente poco elevate, il vapore soddisfa sostanzialmente, fino a saturazione, le leggi di Mariotte e Gay-Lussac.

Esperimenti diretti del Dieterici hanno confermato che a  $0^\circ$  il vapore acqueo segue la legge di Mariotte fino alla saturazione.

Da quanto precede risulta che il volume specifico  $\sigma$  di un vapore saturo non può essere calcolato con la formula (18,b) se non in casi particolari. Quando possibile,  $\sigma$  dovrebbe essere calcolato con la formula (18) e questo è stato spesso fatto per vari vapori. Behn, ad esempio, ha calcolato  $\sigma$  per il vapore di aria liquida a  $-183^\circ$  e per quello della  $CO^2$  a  $-79^\circ$  (entrambi a pressione atmosferica) mediante la formula (18).

## 9. Determinazione sperimentale della densità e del volume specifico per vapori saturi

Consideriamo ora i più importanti metodi di misura delle grandezze  $\delta, \sigma$ .

1. METODO DI FAIRBAIRN E TATE (1861). - La figura schematica 219 illustra l'ingegnoso principio su cui si basa questo metodo. Due sfere A e B sono collegate da un tubo contenente mercurio. I due palloncini vengono mantenuti alla stessa temperatura  $t$ , che si alza lentamente. La sfera A, di cui è noto il volume  $V$ , contiene

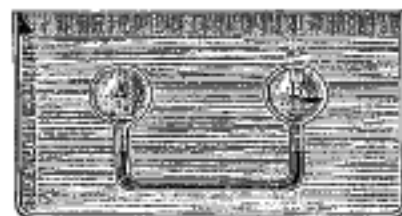


Figura 12.3:

Fig 219

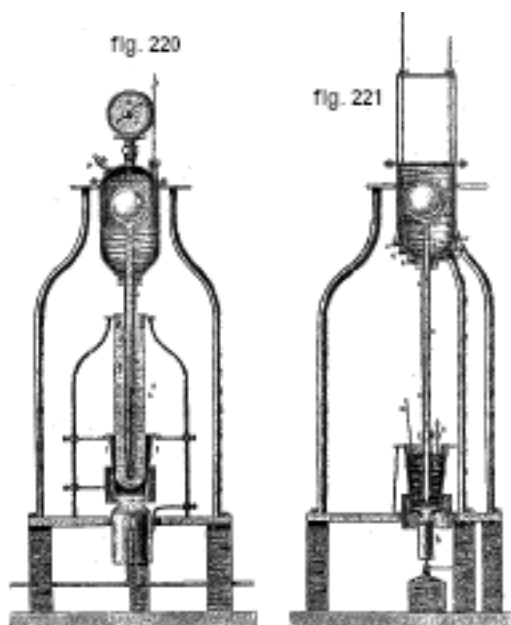
un determinato peso  $P$  della sostanza studiata; i quella B, vi è una certa quantità della stessa sostanza, ma molto più grande. La tensione del vapore è la stessa nelle due sfere, fintanto che il vapore è saturo. Ad una certa temperatura  $t$ , tutto il liquido dentro A vaporizza, riempiendo il volume  $V$ ; in questo momento, la pressione è  $p$  sia in A che in B. Ma, per il minimo ulteriore aumento di temperatura, il vapore in A non è più saturo (si surriscalda), mentre è ancora saturo in B, dove avviene una nuova vaporizzazione, che non può avvenire in A dove non c'è più liquido. La pressione in B allora prevale e avviene uno spostamento del mercurio da B verso A. Determinando la temperatura  $t$  nel momento in cui il mercurio comincia a spostarsi, si sa che il peso  $P$  di vapore saturo a  $t^\circ$  occupa il volume  $V$ . Se si esprime  $V$  in metri cubi,  $P$  in chilogrammi, si ottiene, per un dato valore della temperatura  $t$ , il corrispondente valore di

$$\sigma = \frac{V}{P} \quad (12.47)$$

Variando la quantità  $P$  di liquido in A, si ottengono differenti valori corrispondenti di  $t$  e di  $\sigma$ .

Fairbairn e Tate hanno costruito un dispositivo in cui il recipiente A è all'interno del recipiente B; questo strumento è rappresentato in sezione longitudinale nella figura 220. Al recipiente metallico B, provvisto di un manometro G e di un termometro  $t$ , è fissato un lungo tubo di vetro  $oo$  chiuso inferiormente. All'interno del recipiente B, c'è la sfera di vetro A, dalla quale parte verso il basso un tubo di vetro, aperto alla sua estremità, che scende quasi fino al fondo del tubo  $oo$ .

Entrambi i tubi contengono una certa quantità di mercurio, il cui livello è in  $a$  nel tubo interno, in  $b$  in quello esterno. Il recipiente A contiene un certo peso  $P$  d'acqua, per il cui vapore Fairbairn e Tate si proponevano di determinare  $\sigma$ ; il recipiente B contiene una grande quantità dello stesso liquido. - Il tubo C contiene olio, il recipiente  $ll$  sabbia.



Per riscaldare l'apparecchio si utilizza il bruciatore  $h$  di un tubo a gas munito di aperture, che si avvolge in tre spire attorno alla parte inferiore del recipiente B (vedi fig. 220); ogni apertura emana una piccola fiamma, che produce il riscaldamento. Il livello  $a$  del mercurio si osserva a una certa distanza per mezzo di un cannocchiale; si legge contemporaneamente sul termometro  $t$  la temperatura, che sale gradualmente. Il resto può essere compreso dall'esposizione del metodo

presentato in precedenza. La temperatura  $t$  va rilevata nell'istante in cui il mercurio comincia a salire in  $a$  e quando conseguentemente tutto il peso  $P$  riempie il volume  $V$  allo stato di vapore saturo.

Per temperature inferiori a  $100^\circ$ , Fairbairn e Tate hanno utilizzato lo strumento rappresentato in figura 221, che si basa su un principio completamente diverso. Il tubo  $oo$  è aperto in basso; è chiuso da un tappo di gomma attraversato dal tubo interno ii saldato alla sfera A; nel mercurio contenuto nel recipiente K, immergono le estremità dei due tubi. Il recipiente A, il cui volume è  $V$ , contiene il peso  $P$  dell'acqua; il recipiente B è quasi completamente riempito d'acqua; la temperatura è misurata mediante i termometri  $t, t'$ . Il riscaldamento dell'intero strumento è prodotto utilizzando il bruciatore  $h$  e il bruciatore a spirale  $eee$ . Questa descrizione mostra che Aii costituisce un barometro, nel cui vuoto viene introdotta la quantità  $P$  di acqua. Se  $H$  è la tensione barometrica,  $h$  l'altezza del mercurio in  $oo$  sopra il livello in K,  $h'$  la pressione, in millimetri di colonna di mercurio, dell'acqua in  $oo$  sopra il mercurio, la tensione  $p$  del vapore saturo è  $p = H - h - h'$ . La tensione  $p$  del vapore saturo era nota come funzione della temperatura dagli esperimenti di Regnault. Fairbairn e Tate alzarono gradualmente la temperatura  $t$  e osservarono in modo continuativo la tensione di vapore  $p$ . Ottennero così una serie di numeri che, fino ad una determinata temperatura  $t$ , coincidevano con quelli di Regnault; ma allora la tensione del vapore diveniva improvvisamente inferiore a quella data da Regnault. Ciò dimostra che al di sopra di questa temperatura  $t$ , il vapore cessa di essere saturo e che a questa temperatura  $t$  il peso  $P$  del vapore satura esattamente il volume  $V$ .

Fairbairn e Tate hanno scoperto che il volume  $\sigma$  di un chilogrammo di vapore in metri cubi può essere rappresentato, in funzione della tensione  $p$  espressa in chilogrammi per metro quadrato, dalla formula

$$\sigma = 0,02562 + \frac{17098}{p + 246,67}$$

Se  $p$  esprime in millimetri di colonna di mercurio, si ha

$$\sigma = 0,02562 + \frac{1257,605}{p + 18,29} \quad (12.48)$$

Riportiamo di seguito i valori numerici della trovata da Fairbairn e Tate, nonché i numeri ottenuti da Clausius utilizzando la (18) e quelli forniti dalla formula (18.b), partendo dall'ipotesi che il vapore segua fino a saturazione le leggi di Mariotte e Gay-Lussac, cioè abbia una densità costante  $\Delta = \Delta_0 = 0,622$  rispetto all'aria.

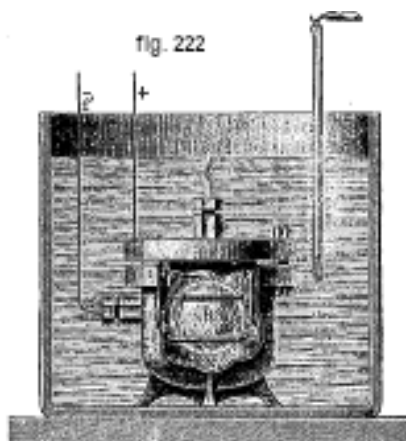
| $t$    | Fairbairn e Tate |                              | Clausius<br>form. (18) | Legge Mariotte<br>e Gay-Lussac<br>formula (18) |
|--------|------------------|------------------------------|------------------------|--|
|        | $\sigma$ oss.    | $\sigma$ calc.<br>form. (20) |                        |  |
| 58,20° | 8,27             | 8,18                         | 8,23                   | 8,38   |
| 68,51  | 5,33             | 5,33                         | 5,29                   | 5,41   |
| 70,75  | 4,92             | 4,90                         | 4,83                   | 4,94   |
| 79,40  | 3,44             | 3,48                         | 3,43                   | 3,52   |
| 92,65  | 2,15             | 2,12                         | 2,11                   | 2,18   |
| 117,16 | 0,943            | 0,937                        | 0,947                  | 0,991  |
| 124,18 | 0,759            | 0,758                        | 0,769                  | 0,809  |
| 130,67 | 0,635            | 0,628                        | 0,639                  | 0,674  |
| 134,86 | 0,584            | 0,562                        | 0,569                  | 0,602  |
| 139,21 | 0,497            | 0,496                        | 0,505                  | 0,537  |
| 144,74 | 0,432            | 0,428                        | 0,437                  | 0,466  |

Questi numeri mostrano che la formula (20) esprime bene i risultati dell'osservazione. Si può inoltre vedere quale notevole accordo vi sia tra i valori calcolati teoricamente utilizzando la

formula (18) e i valori osservati. Infine, dall'ultima colonna risulta che le leggi di Mariotte e Gay-Lussac non sono applicabili ai vapori saturi.

II. I METODI DI PEROT. Perot (1888) ha determinato  $\sigma$  con due metodi.

*Primo metodo.* - Un recipiente di rame (fig. 222) viene posto in un bagno di temperatura determinata. L'aria viene estratta dal recipiente mediante il tubo  $l$ . All'interno del recipiente vi è una sfera di vetro B con collo stretto e un piccolo cilindro di vetro chiuso alla lampada, riempito con il liquido in esame. Quando lo strumento viene riscaldato, il cilindro scoppia e la caldaia e il pallone B si riempiono di vapore saturo. Dopo qualche tempo, l'estremità  $a$  del collo stretto fonde, inviando una forte corrente elettrica attraverso un filo che circonda questo collo. Pesando poi la sfera B, si determina facilmente il peso  $P$  del vapore, che satura alla temperatura  $t$  il volume  $V$  della sfera.



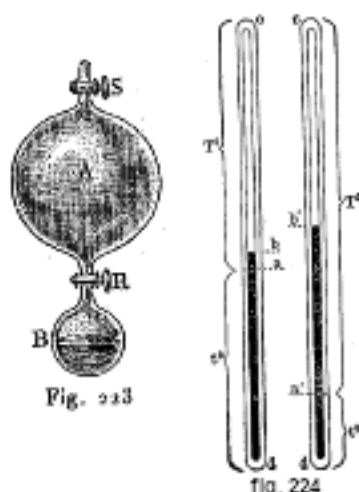
*Secondo metodo.* - I recipienti A e B (fig. 223) comunicano attraverso il rubinetto R; in B si trova il liquido studiato; il recipiente A può essere messo in comunicazione con una macchina pneumatica. L'intero dispositivo è posto in uno spazio di temperatura determinata  $t$ . R viene prima chiuso e l'aria viene espulsa da S; S viene poi chiuso e R aperto, cosicché A si riempie di vapore; R viene quindi chiuso e il vapore viene aspirato da S, facendolo passare attraverso un recipiente riempito con una sostanza assorbente. Queste operazioni vengono ripetute più volte. Pesando il recipiente che ha assorbito il vapore, si trova il peso  $P$  del vapore che satura a  $t^\circ$  il volume  $V$  del recipiente A.

Perot ha trovato per il vapore acqueo:

|                  |       |       |       |       |       |
|------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $t^\circ = 68,2$ | 88,6  | 98,1  | 99,6  | 101,6 | 124,1 |
| $\sigma = 5,747$ | 2,531 | 1,782 | 1,657 | 1,583 | 0,766 |

e per il vapore d'etere:

|                   |        |        |       |       |        |        |
|-------------------|--------|--------|-------|-------|--------|--------|
| $t^\circ = 28,4$  | 30,0   | 31,7   | 31,9  | 57,9  | 85,5   | 110,5  |
| $\sigma = 0,4262$ | 0,4000 | 0,3751 | 0,373 | 0,168 | 0,0778 | 0,0439 |



Perot ha utilizzato i valori di  $\sigma$  così ottenuti per calcolare con la formula (18) l'equivalente meccanico del calore; ha trovato  $E = 424,63$ . Ha misurato anche direttamente la grandezza  $dp/dt$  con un metodo molto ingegnoso che consiste nel determinare separatamente i due termini di questo quoziente differenziale; rimandiamo su questo punto alla sua memoria del 1888.

III. METODO DI YOUNG. - La misura di  $\sigma$  è stata effettuata da S. Young, per vari liquidi, con un nuovo metodo pubblicato nel 1891; ci limiteremo ad indicare schematicamente il principio di questo metodo. Un tubo di vetro, chiuso alla lampada, contiene il liquido e il suo vapore. La parte inferiore del tubo, che si dispone verticalmente, è mantenuta ad una certa temperatura  $t$ ; la parte superiore, che contiene il vapore e una parte del liquido, è alla temperatura  $T$  maggiore. Vengono fatte due osservazioni, in cui diverse quantità di liquido sono alla temperatura  $t$ . Ad esempio, nel primo esperimento,  $da$  (fig. 224) è a  $t^\circ$ ,  $ac$  a  $T^\circ$ ; nel secondo,  $da'$  è a  $t^\circ$ ,  $a'c$  a  $T^\circ$ ; i livelli del liquido:  $b$  nel primo esperimento,  $b'$  nel secondo, non sono gli stessi. Una formula piuttosto complicata, che qui non citeremo, permette di ottenere il rapporto dei volumi  $\sigma$  e  $s$  del vapore e del liquido a  $T^\circ$ . Young ha circondato la parte inferiore  $da$  o  $da'$  con un tubo attraverso il quale circolava una corrente d'acqua; e la parte superiore  $ac$  con un tubo attraversato dal vapore di un qualsiasi liquido in ebollizione.

Altri fisici, in particolare il barone von Hirsch (1899), hanno utilizzato questo metodo. In diverse memorie recenti (1909, 1910), S. Young ha mostrato che si può porre, per molti vapori, in prossimità del normale punto di ebollizione ( $p = 760\text{ mm}$ ),

$$\log \sigma = a + b \log p \quad (12.49)$$

IV. METODO DI CAILLETET E MATHIAS. - Questi autori hanno determinato la densità  $\delta$  rispetto all'acqua a  $4^\circ$ , del vapore saturo di protossido di azoto, etilene, acido carbonico e acido solforoso, liquefacendo il gas in un tubo calibrato. Ridussero gradualmente la pressione e notarono l'istante in cui le ultime tracce di liquido scomparvero. Essendo noto il volume  $V$  del vapore in quel momento e il peso  $P$ , potevano determinare  $\delta$ . Per la misura della densità  $d$  del liquido, usarono lo strumento rappresentato nella figura 225. Con un forte raffreddamento si ebbe una distillazione della colonna liquida in A; la differenza tra i livelli di mercurio in A e B permette di determinare  $d$ , conoscendo  $\delta$ . Cailletet e Mathias hanno trovato:

per il protossido di azoto tra  $-28^\circ$  e  $+33,9^\circ$ ,

$$\delta = 0,5099 - 0,00361t - 0,0714\sqrt{36,4 - t}$$

per l'etilene tra  $-30^\circ$  e  $+8,9^\circ$

$$\delta = 0,1929 - 0,00188t - 0,0346\sqrt{9,2 - t}$$

per la  $CO^2$  tra  $-29,8^\circ$  e  $+30,2^\circ$

$$\delta = 0,5668 - 0,00426t - 0,084\sqrt{31 - t}$$

per  $SO^2$  tra  $+7,3^\circ$  e  $154,9^\circ$ ,

|                    |        |       |        |        |        |        |
|--------------------|--------|-------|--------|--------|--------|--------|
| $t^\circ = 7,3$    | 24,7   | 58,2  | 78,7   | 100,6  | 135,0  | 154,9  |
| $\delta = 0,00626$ | 0,0112 | 0,310 | 0,0464 | 0,0786 | 0,1888 | 0,4017 |

V. METODO DI BAUER. - Bauer (1895) ha determinato la densità di un vapore saturo, misurando la perdita di peso di una sfera metallica cava immersa in questo vapore. Ha studiato vapore acqueo, di etere, del cloroformio, dell'alcool, di  $SO^2$  e  $CCl^4$ . Bauer ha rilevato, per il vapore acqueo, i seguenti valori della densità  $\Delta$  riferita all'aria corrispondenti ai valori indicati della tensione di vapore  $p$  (in millimetri di mercurio):

|                  |       |       |       |       |
|------------------|-------|-------|-------|-------|
| $p = 500$        | 580   | 660   | 700   | 760   |
| $\Delta = 0,630$ | 0,637 | 0,643 | 0,646 | 0,650 |

VI. METODO ISOTERMICO. - Abbiamo spiegato il principio di questo metodo in precedenza, e abbiamo indicato che esso conduce alla determinazione della tensione  $p$  e del volume specifico  $\sigma$  del vapore saturo ad una temperatura data. Si possono collegare a questo metodo le ricerche di Herwig, Wüllner e Grotrian, Battelli, Amagat, Ramsay e Young, Schoop e altri ancora. Torneremo su alcune di queste opere quando studieremo le proprietà dei vapori non saturi, che sono il loro oggetto principale. Citeremo qui solo alcuni risultati relativi ai vapori saturi.

Herwig ha dedotto dalle sue osservazioni che, se  $p_0$  e  $v_0$  sono la tensione e il volume specifico del vapore lontano dalla saturazione e seguente di conseguenza la legge di Mariotte,  $p$  e  $\sigma$  le stesse grandezze per il vapore saturo,  $T$  la temperatura assoluta alla quale si riferiscono  $p_0, v_0, p, \sigma$ , si ha

$$\frac{p_0 v_0}{p \sigma} = 0,0595 \sqrt{T} \quad (12.50)$$

il fattore 0,0595 essendo lo stesso per tutte le sostanze e per tutte le isoterme, cioè per tutti i valori di  $T$ . Se il vapore seguisse la legge di Mariotte fino alla saturazione, il suo volume  $v$  sarebbe determinato dall'uguaglianza  $p v = p_0 v_0$ ; di conseguenza, la (21) dà

$$\frac{v}{\sigma} = 0,0595 \sqrt{T} \quad (12.51)$$

Essendo  $\Delta$  la densità del vapore saturo rispetto all'aria,  $\Delta_0$  la densità teorica, si ha evidentemente  $\Delta : \Delta_0 = v : \sigma$ . e la (21,a) diviene

$$\Delta = \Delta_0 \cdot 0,0595 \sqrt{T} \quad (12.52)$$

La formula di Herwig non vale per il vapore acqueo, se non a temperature superiori a  $T = 282,46^\circ$  o  $t = 9,46^\circ$ ; per quest'ultimo valore, si ha  $\Delta = \Delta_0$ . Al di sotto di  $9,46^\circ$ , si ha sempre  $\Delta = \Delta_0$ .

Gli esperimenti di Wüllner e Grotrian, Schoop e altri hanno mostrato che la formula di Herwig non è esatta. Wüllner e Grotrian hanno trovato, per i vapori acqueo, di etere e di solfuro di carbonio, valori di  $\sigma$  molto vicini a quelli calcolati usando la formula (18). Hanno ottenuto, per il vapore acqueo,

|                          |        |        |        |        |        |
|--------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| $t^{\circ} = 80,1$       | 90,1   | 99,8   | 110,39 | 119,50 | 134,58 |
| $\sigma_{oss} = 3,400$   | 2,352  | 1,666  | 1,207  | 0,885  | 0,580  |
| $t\sigma_{calc} = 3,380$ | 2,343  | 1,655  | 1,197  | 0,883  | 0,577  |
| $\Delta = 0,6325$        | 0,6388 | 0,6481 | 0,6437 | 0,6594 | 0,6605 |

Essi hanno riconosciuto che, fino alla pressione di  $2\text{ atm}$ , si può assumere

$$\Delta = \Delta_0 c \sqrt{T} \quad (12.53)$$

Ma qui  $c$  varia con la sostanza; è così che, per il cloroformio,  $c = 0,0550$ ; per etere,  $c = 0,0576$ ; per il solfuro di carbonio,  $c = 0,0572$ ; per l'acqua (solo fino a  $\text{atm}$ ),  $c = 0,0536$ . Schoop ha trovato, invece,  $c = 0,0595$ , per molte sostanze a determinate temperature  $T$ . Al crescere di  $T$ , il coefficiente  $c$  diminuisce. Perot ha trovato che la formula di Herwig è esatta, per il vapore acqueo, tra  $68,2^{\circ}$  e  $110,5^{\circ}$ . Battelli ha dato i seguenti valori di  $\sigma$  e di  $\Delta$  per il vapore acqueo:

|                     |        |        |        |        |        |        |        |
|---------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| $t^{\circ} = 14,91$ | 27,15  | 57,01  | 78,52  | 99,60  | 130,32 | 182,90 | 231,41 |
| $\sigma = 80,311$   | 39,53  | 8,739  | 3,63   | 1,690  | 0,6615 | 0,1876 | 0,0724 |
| $\Delta = 0,6273$   | 0,6286 | 0,6298 | 0,6302 | 0,6338 | 0,6376 | 0,6568 | 0,7056 |

Battelli ha proposto di sostituire la formula di Herwig con una relazione del tipo

$$\frac{p_0 v_0}{p \sigma} = A \sqrt{T} \left( aT + \frac{b}{T - \alpha} \right)$$

dove  $A, a, b, \alpha$  sono costanti.

VII. Avenarius, il principe Galitzine, Horstmann, Ansdell, Jewett (1902, Na e Hg). ecc, hanno utilizzato altri metodi o variazioni dei metodi precedenti.

Il principe Galitzine riscalda un dato peso  $P$  di un liquido in un tubo chiuso alla lampada e osserva la temperatura quando scompare l'ultima goccia di liquido. Conoscendo il volume  $V$  del tubo, si trova facilmente  $\sigma$ .

Abbiamo indicato i risultati delle misure di diversi autori, in particolare quelle relative al vapore acqueo. Tra le formule empiriche che legano  $p$  a  $\sigma$ , abbiamo già menzionato quelle di Rankine e Zeuner, nonché altre relazioni più complesse. Si troveranno tutte le misure di  $\sigma$  che sono state fatte, in Winkelmann, *Handbuch der Physik*. 2a edizione, 1906, vol. III, pag. p. da 962 a 1086 (rivisto da Graetz). Prendiamo in prestito alcuni risultati da questo libro.

1. *Vapore acqueo*. - Ai numeri sopra citati, che sono stati ottenuti da Fairbairn e Tate, Perot, Wüllner e Grotrian, e infine da Battelli, aggiungeremo i numeri dati da Ramsay e Young per le alte temperature;  $\Delta'$  è la densità riferita all'idrogeno, quindi

$$\Delta' = 14,44\Delta$$

|                    |         |         |         |         |
|--------------------|---------|---------|---------|---------|
| $t^{\circ} = 230$  | 240     | 250     | 260     | 270     |
| $\sigma = 0,07306$ | 0,06128 | 0,05143 | 0,04219 | 0,03615 |
| $\Delta' = 10,12$  | 10,40   | 10,63   | 10,94   | 11,36   |

Knoblauch, Linde e Klebe (1905) hanno trovato i valori seguenti di  $\sigma$ :

|               |          |               |          |               |          |
|---------------|----------|---------------|----------|---------------|----------|
| $t$           | $\sigma$ | $t$           | $\sigma$ | $t$           | $\sigma$ |
| $100^{\circ}$ | 1,674    | $130^{\circ}$ | 0,6690   | $160^{\circ}$ | 0,3073   |
| 110           | 1,211    | 140           | 0,5091   | 170           | 0,2430   |
| 120           | 0,8922   | 150           | 0,3921   | 180           | 0,1943   |

2. *Vapore di CO<sup>2</sup>*. - Cailletet e Mathias e Amagat (1892) hanno dato i seguenti valori:

| Cailletet e Mathias |  | Amagat      |  |  |
|---------------------|--|-------------|--|--|
| $t^{\circ}$         | Densità vapore saturo rispetto all'acqua | $t^{\circ}$ | Densità vapore saturo rispetto all'acqua | Densità del liquido rispetto all'acqua |
| -29,8°              | 0,0352                                   | 8,18        | 8,23                                     | 8,38                                   |
| -21,8               | 0,0526                                   | 5,33        | 5,29                                     | 5,41                                   |
| -12,0               | 0,0692                                   | 4,90        | 4,83                                     | 4,94                                   |
| -1,4                | 0,0953                                   | 3,48        | 3,43                                     | 3,52                                   |
| +8,2                | 0,1304                                   | 2,12        | 2,11                                     | 2,18                                   |
| +17,3               | 0,1885                                   | 0,937       | 0,947                                    | 0,991                                  |
| +25,0               | 0,2543                                   | 0,758       | 0,769                                    | 0,809                                  |
| +30,2               | 0,3507                                   | 0,628       | 0,639                                    | 0,674                                  |

La temperatura critica, alla quale la densità del vapore e quella del liquido sono uguali, è di 31,35°.

3. *Ossigeno*. - La densità  $\delta$  del vapore saturo è stata finora misurata solo da Dewar (1902). ha trovato i seguenti numeri, il primo dei quali si riferisce a  $t = 182,5^{\circ}$ :

$$\begin{array}{cccccc}
 p^{mm} = 760 & 310,2 & 287,5 & 281,5 & 279,0 & 159,4 \\
 \delta = 0,00442 & 0,001776 & 0,001688 & 0,001607 & 0,001588 & 0,000907
 \end{array}$$

4. *Azoto*. - Dewar (1902) ha ottenuto i valori seguenti:

$$\begin{array}{ccccc}
 t^{\circ} = -188,95 & -188,46 & -187,96 & -186,5 & -182,5 \\
 \delta = 0,00419 & 0,00417 & 0,00414 & 0,00402 & 0,00389
 \end{array}$$

5. *Etilene*. - Cailletet e Mathias hanno trovato:

$$\begin{array}{ccccc}
 t^{\circ} = -30,0 & -23,0 & -11,5 & -2,0 & +4,5 & +8,9 \\
 \delta = 0,0329 & 0,0389 & 0,0528 & 0,0831 & 0,1127 & 0,1500
 \end{array}$$

6. *Solfuro di carbonio*. - Diano alcune valori di Battelli, che mostrano come la densità  $\Delta$  rispetto all'aria non è costante:

$$\begin{array}{cccccc}
 t^{\circ} = -29,34 & +22,44 & 99,24 & 159,10 & 209,32 & 229,46 & 273,0 \\
 \sigma = 20,482 & 0,733 & 0,0857 & 0,0287 & 0,01009 & 0,00704 & 0,00272 \\
 \Delta = 2,6205 & 2,6792 & 2,7992 & 3,0759 & 3,8057 & 4,3468 & 7,8280
 \end{array}$$

7. *Idrogeno solforato*. - Cailletet e Mathias (1887) hanno misurato  $\delta$  a diverse temperature. Ecco alcuni dei suoi valori:

$$\begin{array}{ccccccc}
 t^{\circ} = 7,3 & 24,7 & 45,5 & 91,0 & 123,0 & 135,0 & 154,9 & 156,0 \\
 \delta = 0,00624 & 0,0112 & 0,0218 & 0,0626 & 0,1340 & 0,1888 & 0,4017 & 0,52
 \end{array}$$



L'ultimo numero si riferisce alla temperatura critica.

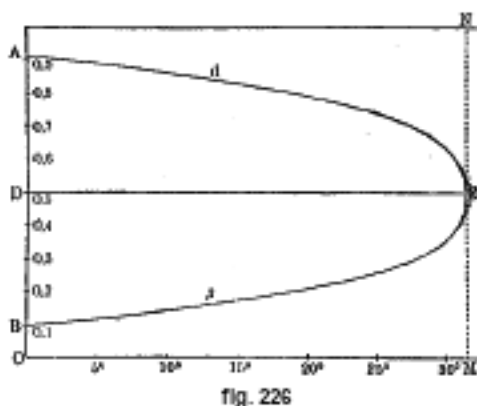
Bauer (1895) ha trovato  $\delta = 0,00286$ , per  $p = 760 \text{ mm}$  ( $t$  circa  $-10^\circ$ ).

Di grande interesse anche i risultati delle osservazioni di Ansdell su  $\text{HCl}$ , di S. Young su  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$ , di Ramsay e Young e di Battelli su etere etilico e alcol etilico, di Young su alcol metilico.

Particolarmente interessante è il vapore di acido acetico, la cui densità è maggiore della densità teorica a basse temperature e quando è lontano dalla saturazione. Ci sono molecole composte in questo vapore, che si scompongono quando la temperatura aumenta; questo spiega perché la densità  $\Delta'$  (rispetto a  $H = 1$ ) prima decresce e poi aumenta. Diamo qui alcuni dei numeri di Ramsay e Young (1886) e Young (1891):

| $t$        | $\sigma$ | $\Delta'$ | $t$             | $\sigma$ | $\Delta'$ |
|------------|----------|-----------|-----------------|----------|-----------|
| $20^\circ$ | 13,08    | 59,3      | $220,0^\circ$   | 0,0329   | 53,5      |
| 50         | 3,326    | 55,0      | 250,0           | 0,0193   | 56,5      |
| 100        | 0,546    | 50,95     | 280,0           | —        | 67,1      |
| 150        | 0,142    | 55,06 min | 300,0           | 0,00581  | 83,1      |
| 200        | 0,0487   | 51,06     | 321,65          | 0,00246  | 137,7     |
|            |          |           | (temp. critica) |          |           |

Faremo conoscere, per finire, la *legge del diametro rettilineo*, che è dovuta a Mathias. Se si prendono come ascisse le temperature e come ordinate le densità  $d$  del liquido e  $\delta$  3 del vapore saturo, si ottengono due curve AC e BC (fig. 226), che si uniscono in un determinato punto C corrispondente alla temperatura critica (la figura si riferisce alla  $\text{CO}_2$ ). Il luogo dei punti medi delle corde parallele all'asse delle ordinate è una retta CD, leggermente inclinata sull'asse delle ascisse. La curva ACB totale differisce poco da una *parabola*.



Questa legge del diametro rettilineo è stata confermata da molti fisici per un grandissimo numero di sostanze, ad esempio da Rothmund, v. Hirsch, Dewar, ecc. È stata recentemente verificata per l'ossigeno da Mathias e Kamerlingh Onnes (1910). Batschinski ha mostrato che può essere dedotta dall'equazione di stato di van der Waals. Studieremo più da vicino il suo significato quando affronteremo lo stato critico, ma indicheremo ora alcune delle conseguenze che Mathias ne ha tratto. Sia  $y = \frac{1}{2}(\delta + d)$  l'ordinata di un punto della retta DC e  $t$  l'ascissa corrispondente; siano  $\theta$  e  $\Delta$  le coordinate di C, in modo che  $\Delta$  sia la densità critica. Siano  $T$  e  $T_c$  le temperature assolute che corrispondono rispettivamente a  $t$  e  $\theta$ . L'equazione della retta DC si scrive

$$y = \Delta - \alpha(T_c - T) \quad (12.54)$$

Il coefficiente angolare  $\alpha$  è sempre più piccolo e varia, per le diverse sostanze, tra  $-0,0005$  e  $-0,0023$ . Dalla (23,a) deriva che

$$\frac{y}{\Delta} = 1 - \frac{\alpha T_c}{\Delta} \left(1 - \frac{T}{T_c}\right) \quad (12.55)$$

Dalla teoria degli stati corrispondenti (Cap. XIII, §9), la grandezza

$$a = -\frac{\alpha T_c}{\Delta} \quad (12.56)$$

*deve avere lo stesso valore per tutte le sostanze.* Ma Mathias ha mostrato che se, per un numero molto elevato di sostanze, il numero  $a$  è vicino all'unità, per altre assume un valore notevolmente inferiore, in particolare per i gas difficili da liquefare. Abbiamo, ad esempio,  $a = 0,713$  per l'ossigeno,  $a = 0,685$  per l'azoto,  $a = 0,236$  per l'idrogeno. Mathias (1905) ha trovato, in un nuovo lavoro, che la grandezza

$$b = \frac{a}{\sqrt{T_c}} \quad (12.57)$$

possiede, in misura molto maggiore di  $a$ , lo stesso valore per tutte le sostanze. Ha proposto di dividere le sostanze in serie (sostanze in cui  $b$  è approssimativamente lo stesso) e gruppi (sostanze in cui  $a$  è approssimativamente lo stesso). In un lavoro ancora più recente (1909), Mathias ha ottenuto, per acetilene a temperature comprese tra  $-23,75^\circ$  e  $+32,93^\circ$ , come equazione del diametro,  $y = 0,25431 - 0,00064t$ ; si ha inoltre  $a = 0,850$  e  $b = 0,493$ . Per la  $CO^2$ , si ha  $b = 0,489$ , di modo che l'acetilene e la  $CO^2$  appartengono evidentemente alla stessa serie.

## 10. Calore specifico $c$ dei vapori saturi

In precedenza sono state introdotte le due formule fondamentali (11-25,a) e (11-25,b):

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + C - c = A(\sigma - s) \frac{\partial p}{\partial t} \quad (12.58)$$

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + C - c = \frac{\rho}{T} \quad (12.59)$$

in cui  $\rho$  indica il calore latente di vaporizzazione,  $\sigma$  e  $s$  i volumi specifici del vapore saturo e del liquido,  $p$  la tensione di vapore saturo alla temperatura  $T = +273$ ,  $C$  il calore specifico del liquido e  $c$  il calore specifico del vapore saturo, cioè la quantità di calore necessaria per trasformare  $1\text{ kg}$  di vapore saturo a  $t^\circ$ , occupante un certo volume  $\sigma$ , in vapore saturo a  $(t+1)^\circ$  occupante un volume minore  $\sigma'$ . In queste trasformazioni, il vapore deve essere compresso dalle forze esterne e una certa quantità di calore si libera che lo scalda da  $t^\circ$  a  $(t+\tau)^\circ$ . A seconda che si abbia  $\tau < 1$ ,  $\tau = 1$ , o  $\tau > 1$ , si ottiene  $c > 0$ ,  $c = 0$  o  $c < 0$ . Abbiamo studiato questa questione in dettaglio nel capitolo precedente, quando abbiamo introdotto la grandezza  $c$ . *Il calore specifico  $c$  di un vapore saturo può essere una grandezza negativa.* Ne abbiamo già dedotta una conseguenza importante:

Quando abbiamo  $c > 0$ , il vapore saturo condensa parzialmente quando lo si comprime; diviene surriscaldato per espansione.

Quando si ha  $c = 0$ , il vapore rimane saturo nella compressione e nell'espansione.

Quando si ha  $c < 0$ , il vapore si surriscalda nella compressione; si condensa in parte nell'espansione.

Le formule (24) e (25) consentono di calcolare  $c$ ; così fecero Clausius e Rankine (1850), i quali scoprirono che *il calore specifico del vapore acqueo saturo è una quantità negativa*. La formula (25) dà

$$c = C + \frac{\partial \rho}{\partial t} - \frac{\rho}{T} \quad (12.60)$$

Se si introduce il calore totale di vaporizzazione,

$$\lambda = \int_0^t C dt + \rho \quad (12.61)$$

si ottiene

$$c = \frac{d\lambda}{dt} - \frac{\rho}{T} \quad (12.62)$$

Per l'acqua, Regnault ha introdotto l'espressione  $\lambda = 606,5 + 0,305t$ , dalla quale si ricava  $d\lambda/dt = 0,305$ . Abbiamo ottenuto in precedenza  $\rho = 606,5 + 0,695t$  o la formula più esatta (11-16a), al posto della quale Clausius ha proposto la formula (11-18),  $\rho = 607 - 0,708t$ . Portando questi valori di  $\rho$  e di  $\lambda$  nella (28), viene

$$c = 0,305 - \frac{607 - 0,708t}{273 + t} \quad (12.63)$$

ciò che dà

|               |        |        |        |        |        |        |
|---------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| $t^\circ = 0$ | 40     | 80     | 100    | 120    | 160    | 200    |
| $c = -1,908$  | -1,538 | -1,250 | -1,130 | -1,021 | -0,832 | -0,675 |

I valori di  $c$  non sono solo negativi, ma anche relativamente molto grandi, poiché il calore specifico di qualsiasi sostanza eccetto l'acqua e l'idrogeno è inferiore all'unità. Quando la temperatura aumenta, il calore specifico  $c$  aumenta e si avvicina a zero. Se potessimo usare la formula (29) per grandi valori di  $t$ , avremmo  $c = 0$  per  $t = 520^\circ$ ; ma una tale conseguenza è inammissibile, perché le ricerche di Duhem e Mathias hanno dimostrato che è necessario prendere alla temperatura critica

$$c = -\infty \quad (12.64)$$

Torneremo su questa questione nel capitolo XIII.

Per l'acqua la temperatura critica è di  $365^\circ$ , e quindi è dubbio che esista il valore  $c = 0$  per il vapore acqueo.

Il fatto che la formula (24) dia per  $c$  valori negativi analoghi è molto importante. Secondo questa formula, si ha

$$c = C + \frac{\partial \rho}{\partial t} - A(\sigma - s) \frac{\partial p}{\partial t}$$

o, introducendo  $\lambda$  e trascurando il volume  $s$ ,

$$c = \frac{\partial \lambda}{\partial t} - A\sigma \frac{\partial p}{\partial t}$$

Sostituendo  $\frac{\partial p}{\partial t}$  con la sua espressione dedotta dalle esperienze di Regnault,  $\sigma$  con l'espressione risultante dalle esperienze di Fairbairn e Tate, e ponendo  $A = 1/424$  e  $\frac{\partial \lambda}{\partial t} = 0,305$ , si ottengono i seguenti valori:

|                   |       |       |        |        |        |
|-------------------|-------|-------|--------|--------|--------|
| $t^\circ = 55,21$ | 77,49 | 92,65 | 117,17 | 131,77 | 144,74 |
| $c = -1,40$       | -1,26 | -1,21 | -1,02  | -0,90  | -0,81  |

Wüllner ha espresso i risultati delle misure della grandezza  $\lambda$  dovute a Regnault con un'altra formula empirica e ha ottenuto per  $c$

$$c = 1 - \frac{605,24}{T} - 0,001246T$$

Questa formula non dà in generale  $c > 0$ ; essa presenta un massimo  $c = -0,736$  a  $697^\circ$  e poi una diminuzione di  $c$  per  $t > 697^\circ$ .

Tutti i calcoli di  $c$  sono molto incerti. Così, Callendar (1901) ha calcolato per l'acqua valori, alcuni dei quali sono i seguenti:

|               |        |        |        |        |        |        |        |
|---------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| $t^\circ = 0$ | 20     | 40     | 60     | 100    | 140    | -180   | -200   |
| $c = -1,680$  | -1,502 | -1,351 | -1,223 | -1,028 | -0,895 | -0,801 | -0,750 |

Quando si calcola  $c$ , utilizzando la formula (25), per le diverse sostanze, si riconosce che tutte le sostanze studiate possono essere distribuite in tre gruppi. Nel primo gruppo, tra i limiti di temperatura accessibili agli esperimenti, abbiamo  $c < 0$ ; nella seconda,  $c > 0$ ; nel terzo la grandezza  $c$  cambia segno, passando da un valore negativo a un valore positivo. Se la conclusione (30) di Duhem e Mathias è esatta, si deve avere, per le sostanze del terzo gruppo,  $c = 0$  a due temperature; per quelli del secondo gruppo,  $c = 0$  almeno ad una temperatura.

PRIMO GRUPPO,  $c < 0$ . - A questo gruppo appartiene l'acqua; inoltre, il solfuro di carbonio e l'acetone.

Regnault ha dato, per il solfuro di carbonio,  $C = 0,23523 + 0,0001630t$ ,  $\lambda = 90,00 + 0,14601t - 0,0004123t^2$ . Se ne deduce

|               |        |        |        |        |        |
|---------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| $t^\circ = 0$ | 40     | 80     | 100    | 120    | 150    |
| $c = -0,183$  | -0,160 | -0,143 | -0,140 | -0,137 | -0,132 |

Per l'acetone ( $C^3H^6O$ ),  $C = 0,50643 + 0,000793t$ ,  $\lambda = 140,50 + 0,3664t - 0,000516t^2$ , da cui

|               |        |        |        |        |
|---------------|--------|--------|--------|--------|
| $t^\circ = 0$ | 40     | 80     | 100    | 140    |
| $c = -0,146$  | -0,100 | -0,065 | -0,051 | -0,040 |

Ci si può aspettare che  $c$  si annulli verso  $t = 200^\circ$ .

SECONDO GRUPPO,  $c > 0$ . - A questo gruppo appartiene l'etere etilico ( $C^4H^{10}O$ ), per il quale Regnault dà  $C = 0,52901 + 0,0005916t$ ,  $\lambda = 94,00 - 0,4500 - 0,0005556t^2$ . Dalla formula (25):

|               |        |        |        |        |
|---------------|--------|--------|--------|--------|
| $t^\circ = 0$ | 40     | 80     | 100    | 140    |
| $c = -0,146$  | -0,100 | -0,065 | -0,051 | -0,040 |

Ci si può aspettare che  $c$  si annulli a una certa temperatura bassa ( $-120^\circ$  circa).

Tsuruta (1898) ha calcolato per l'etere un valore negativo di  $c$ , ma questo risultato è contraddetto dagli esperimenti di Cazin (vedi più avanti).

TERZO GRUPPO. -  $c$  cambia segno ad una temperatura  $\tau$  facilmente raggiungibile. - Questo è il caso della benzene, del tetracloruro di carbonio, del cloroformio e probabilmente dell'alcool. Si ottiene, per la benzene:

|               |        |        |       |        |        |
|---------------|--------|--------|-------|--------|--------|
| $t^\circ = 0$ | 40     | 80     | 112   | 120    | 160    |
| $c = -0,155$  | -0,087 | -0,040 | 0,000 | +0,009 | +0,052 |

Per  $CCl^4$ :

|               |        |        |        |       |        |
|---------------|--------|--------|--------|-------|--------|
| $t^\circ = 0$ | 40     | 80     | 120    | 127   | 160    |
| $c = -0,044$  | -0,026 | -0,012 | -0,002 | 0,000 | +0,006 |

Per il cloroformio

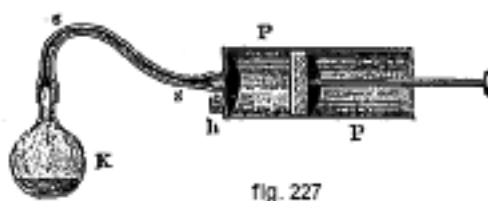
|               |          |          |          |         |          |
|---------------|----------|----------|----------|---------|----------|
| $t^\circ = 0$ | 40       | 80       | 120      | 125     | 160      |
| $c = -0,108$  | $-0,065$ | $-0,031$ | $-0,003$ | $0,000$ | $+0,020$ |

Non dobbiamo attribuire a tutti questi numeri, come abbiamo già detto, un'importanza troppo grande; possono essere considerati solo come valori approssimati.

Per l'alcool il cambio di segno di  $c$  avviene intorno ai  $35^\circ$ . Alt (1903) ha mostrato che  $c$  è negativo anche per il vapore saturo dell'ossigeno e per quello dell'azoto. Mathias (1898) ha trovato che per  $SO^2$ ,  $c = 0$  a due temperature.

Van der Waals (1878) ha trovato, basandosi sulla sua equazione di stato, che  $c > 0$  quando  $k = c_p : v_v < 1,07$  e  $c < 0$  quando  $k > 1,08$ . Dalton (1907) è pervenuto a un altro risultato. Sia  $k_0 = c_p : c_v$  nello stato di gas perfetto; si ha  $c < 0$  per tutte le temperature, se  $k_0 > 1,202$ . Quando  $k_0 < 1,202$ , si ha a una temperatura crescente dapprima  $c < 0$ , poi  $c > 0$ , e infine di nuove  $c < 0$ ; la grandezza  $c$  cambia quindi due volte di segno. Considerando corretti i numeri sopra riportati per  $H^2O$ ,  $CS^2$ , etere, cloroformio, benzene e  $CCI^4$ , possiamo dire che *quando il vapore saturo di acqua o di solfuro di carbonio viene improvvisamente compresso, deve cessare di essere saturo o surriscaldarsi; se invece è espanso, parte del vapore deve condensare*. Il vapore di etere saturo deve condensare parzialmente nella compressione e diventare non saturo nell'espansione. I vapori di cloroformio, benzene e  $CCI^4$  devono possedere rispettivamente le proprietà del vapore acqueo a temperature inferiori a  $125^\circ$ ,  $127^\circ$ ,  $112^\circ$ , le proprietà del vapore d'etere a temperature superiori.

Gli esperimenti di Hirn e Cazin hanno pienamente confermato queste notevoli conseguenze della teoria. Hirn ha riempito un cilindro con fondo di vetro con vapore ad alta pressione; quando la valvola, attraverso la quale il vapore poteva fuoriuscire all'esterno, veniva aperta, si vedeva all'interno del cilindro una densa nube: parte del vapore si condensava nell'espansione. Hirn ha studiato ulteriormente i vapori di  $CS^2$  ed etere, che venivano riscaldati nella boccia K (fig. 227) e riempivano il cilindro di vetro P, da cui l'aria veniva rimossa con la valvola  $h$ , che veniva poi chiusa. Quando il pistone era all'estremità destra del cilindro, Hirn lo spostava rapidamente a sinistra per esercitare la compressione. Il vapore di  $CS^2$  rimaneva trasparente, ma quello di etere dava una nuvola, come vuole la teoria.



Cazin ha osservato l'espansione dei vapori che fuoriescono da un cilindro munito di fondi di vetro, ed inoltre la compressione e l'espansione in un cilindro comunicante con un altro cilindro dove si poteva muovere rapidamente da un'estremità all'altra un pistone. Questi esperimenti hanno confermato pienamente i risultati di Hirn su vapore acqueo ed etere; Cazin ha studiato anche i vapori di benzene e cloroformio e scoperto che a determinate temperature si formava una nuvola quando questi vapori si espandevano, mentre rimanevano trasparenti nella compressione. A temperature più elevate, è stato osservato il fenomeno opposto. Cazin ha concluso dalle sue osservazioni che  $c = 0$  per il cloroformio a  $130^\circ$  e per la benzene a  $120^\circ$ ; queste temperature non si discostano molto da quelle calcolate teoricamente.

Wilson ha dimostrato che la polvere gioca un ruolo importante nella formazione della nuvola per espansione di un vapore saturo.

Mentre si espande nel cilindro di una macchina a vapore, parte del il vapore acqueo si condensa. Abbiamo già introdotto la formula (11-17,b)

$$c = c_p - AT \left( \frac{\partial \tau}{\partial t} \right)_p \left( \frac{\partial p}{\partial t} \right)_\mu$$

questa formula è stata utilizzata da Dieterici (1903) ad esempio per calcolare  $c$  per l'acido carbonico e per l'isopentano.

Affronteremo ora alcuni interessanti problemi relativi ai vapori saturi. Ci proponiamo di determinare quale parte  $\mu$  dell'unità di peso del vapore saturo alla temperatura assoluta  $T_0$  rimane allo stato di vapore, quando si verifica una espansione adiabatica, che abbassa la temperatura del vapore da  $T_0$  a  $T$ .

Abbiamo in precedenza ottenuto nel caso di cambiamento di stato adiabatico di un sistema di vapore e di liquido, la formula 811-44b):

$$C \log T + \frac{\mu \rho}{T} = K \quad (12.65)$$

essendo  $C$  il calore specifico del liquido,  $K$  una costante. Per  $T = T_0$ , si ha  $\rho = \rho_0$ ,  $\mu = 1$ , e quindi

$$K = C \log T_0 + \frac{\rho_0}{T_0} \quad (12.66)$$

Si ha quindi, in generale,

$$\mu = \frac{T}{\rho} \left( \frac{\rho_0}{T_0} + C \log \frac{T_0}{T} \right) \quad (12.67)$$

e per l'acqua dove  $C = 1$ ,

$$\mu = \frac{T}{\rho} \left( \frac{\rho_0}{T_0} + \log \frac{T_0}{T} \right) \quad (12.68)$$

Queste formule risolvono completamente il nostro problema. Daremo qualche esempio dovuto a Bertrand.

1. *Vapore acqueo saturo a 150°* ( $T_0 = 423$ ;  $\rho_0 = 500,78$ ); si ha fino a  $t = 40^\circ$  ( $T = 313$ ):

|                 |        |        |        |        |        |        |
|-----------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| $t^\circ = 150$ | 130    | 110    | 90     | 70     | 50     | 40     |
| $\mu = 1$       | 0,9640 | 0,9283 | 0,8927 | 0,8571 | 0,8221 | 0,8041 |

2. *Vapore acqueo saturo a 200°* ( $T_0 = 473$ ;  $\rho_0 = 464,3$ ); si ha fino a  $t = 100^\circ$  ( $T = 373$ ):

|                 |        |        |        |        |        |
|-----------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| $t^\circ = 200$ | 180    | 160    | 140    | 120    | 100    |
| $\mu = 1$       | 0,9692 | 0,9387 | 0,9083 | 0,8780 | 0,8476 |

2. *Vapore d'etere saturo a 40°* ( $T_0 = 313$ ); si ha per le diverse temperature fino a  $t = 120^\circ$ , ottenute nella compressione del vapore

|                |        |        |        |        |
|----------------|--------|--------|--------|--------|
| $t^\circ = 40$ | 60     | 80     | 100    | 120    |
| $\mu = 1$      | 0,8651 | 0,7109 | 0,5313 | 0,3169 |

La formula (31) permette di risolvere ancora molti altri problemi, relativi al caso in cui  $\mu$  non è uguale all'unità nello stato iniziale. Ecco uno di questi problemi risolti da Bertrand.

4. L'unità di peso dell'acqua è data a  $100^\circ$ ; viene vaporizzata, in modo che si raffreddi, e si tratta di trovare  $\mu$  alle diverse temperature che il sistema assume. In questo caso il valore iniziale è  $\mu_0 = 0$  e quindi  $K = \log T_0$ . La formula (31) dà

$$\mu = \frac{T}{\rho} \log \frac{T_0}{T}$$

dove  $T_0 = 373$ ; si ottengono allora i valori

|                 |        |        |        |        |
|-----------------|--------|--------|--------|--------|
| $t^\circ = 200$ | 150    | 100    | 50     | 0      |
| $\mu = 0$       | 0,0944 | 0,1651 | 0,2156 | 0,2474 |

L'acqua si raffredda fino a  $0^\circ$ , prima che un quarto di essa vaporizzi.

Ci resta da indicare un'interessante formula di Lippmann sulla variazione del volume  $v$  in funzione di  $\mu$ , nei passaggi di stato adiabatici. Questa formula è la seguente:

$$\frac{\partial v}{\partial \mu} = \sigma - s - \frac{\rho}{c} \frac{\partial \sigma}{\partial t}$$

essa differisce per l'ultimo termine della formula (11-7), che riguarda un cambiamento di stato isoterico. Mathias (1898) ha preso questa formula come base per uno studio approfondito delle diverse proprietà dei vapori saturi. Dobbiamo menzionare il notevole lavoro di questo scienziato che dimostrò sperimentalmente per la prima volta nel 1896 che  $c$  può essere negativo. Riuscì a misurare con un calorimetro la quantità di calore necessaria a portare da  $20^\circ$  a  $t^\circ$  la temperatura del vapore di  $SO^2$ , rimanendo questo vapore saturo; si ha evidentemente  $c = dq/dt$ . Gli esperimenti hanno dato valori negativi per  $q$ . Mathias ha trovato  $c < 0$  a  $20^\circ$ ; sopra i  $20^\circ$ ,  $c$  aumenta e a  $97,5^\circ$  otteniamo  $c = 0$ ; a  $106^\circ$ ,  $c$  raggiunge un massimo positivo; poi decresce e, per  $t = 114^\circ$ , si ha ancora  $c = 0$ . Al di sopra di  $114^\circ$ , il calore specifico è negativo e aumenta rapidamente in valore assoluto.

Alla temperatura critica ( $156^\circ$ ), si deve, secondo Mathias, avere  $c = -\infty$ , come detto in precedenza: le sue ricerche sul calore latente di vaporizzazione  $\rho$  di  $CO^2$ ,  $SO^2$ ,  $Az^2O$  liquidi lo hanno portato alla conclusione che alla temperatura critica  $t'$ , si ha non solo  $\rho = 0$ , ma anche  $d\rho/dt = -\infty$ , cioè che la curva  $\rho = \varphi(t)$  taglia l'asse delle  $t$  ad angolo retto; Mathias ne ha dedotto, basandosi sulla formula (25), che si ha  $c = -\infty$  per  $t = t'$ . Nelle due nuove memorie (1908, 1909), Mathias ha fatto uno studio grafico molto elegante della dilatazione adiabatica del sistema liquido e vapore.

## 11. Calore specifico $c_p$ dei vapori saturi

Abbiamo introdotto in precedenza la formula (11-17c), che dà

$$c_p = C_p + \frac{\partial \rho}{\partial t} - \frac{\rho}{T} - \left[ \left( \frac{\partial s}{\partial t} \right)_p - \left( \frac{\partial \sigma}{\partial t} \right)_p \right] \frac{\rho}{\sigma - s}$$

che si può scrivere più semplicemente

$$c_p = C_p + \frac{\partial \rho}{\partial t} + \rho \log \frac{\partial}{\partial t} \log \frac{\sigma - s}{T} \quad (12.69)$$

Se questa formula viene applicata alla vaporizzazione,  $c_p$  è il calore specifico del vapore saturo riscaldato a pressione costante, cessando il vapore di essere saturo; allo stesso caso si riferisce la grandezza  $(\partial \sigma / \partial t)$ , dove  $\sigma$  è il volume specifico del vapore saturo;  $C_p$  è il calore specifico del liquido,  $\rho$  il calore latente di vaporizzazione,  $s$  il volume specifico del liquido. Applichiamo con Planck questa formula al vapore acqueo saturo a  $100^\circ$ , assumendo i seguenti valori (scegliamo il chilogrammo come unità di peso e il metro cubo come unità di volume):  $T = 373$ ,  $C_p = 1,03$ ,  $\rho = 536$ ,  $\frac{\partial \rho}{\partial t} = -0,708$  (secondo i dati di Regnault per  $100^\circ$ ),  $s = 0,001$ ,  $\left( \frac{\partial s}{\partial t} \right)_p = 0,000001$ ; Planck utilizza inoltre un'osservazione di Hirn, che ha trovato che  $1\text{ kg}$  di vapore acqueo saturo a  $100^\circ$  occupa un volume di  $1,6504\text{ m}^3$  e che scaldandolo (a  $p = \text{cost}$ ) fino a  $118,5^\circ$ , il volume aumenta fino a  $1,740\text{ mm}$ . Ciò dà

$$\sigma = 1,6504 \quad \left( \frac{\partial \sigma}{\partial t} \right) = \frac{1,740 - 1,6504}{18,5} = 0,00484$$

Introducendo questi valori, si ottiene, per il vapore acqueo saturo a 100°

$$c_p = 0,47$$

Le misure dirette di Regnault hanno dato  $c_p = 0,48$ .

Thiesen (1902) si è servito della formula (34,a), nel calcolo di  $c_p$  per il vapore acqueo saturo a diverse temperature. Trovò  $c_p = 0,4655$  a 0°; a 80°,  $c_p$  presenta un minimo pari a 0,415; a 180°, il valore di  $c_p$  sale a 0,51.

Nernst (1909) ha calcolato  $c_p$  in modo del tutto diverso. Ha trovato per il calore molecolare medio del vapore acqueo compreso tra 0° e 80°, il valore 8,19. Se si divide questo numero per il peso molecolare dell'acqua che è 18, si ottiene

$$c_p = 0,455$$

per una temperatura vicina a 40°.

Così come abbiamo stabilito la formula (10-17b), possiamo giungere facilmente alla formula

$$\sigma = 1,6504c = c_p + AT \left( \frac{\partial p}{\partial t} \right)_v \left( \frac{\partial \sigma}{\partial t} \right)_\mu \quad (12.70)$$

dove  $\left( \frac{\partial \sigma}{\partial t} \right)_\mu$  è ottenuta spostandosi sulla curva di saturazione. Amagat, Mathias, Dalton e Tumlriz hanno fatto uno studio approfondito delle grandezze  $c_p$  e  $c_v$  per i vapori saturi.

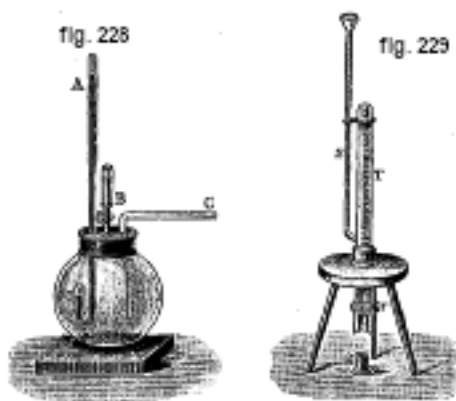
## 12. Legge di Dalton

Nel volume I abbiamo studiato la legge di Dalton dal punto di vista delle miscele di gas senza azione chimica reciproca. Nella sua applicazione ai vapori saturi, questa legge si enuncia così: *la tensione  $p$  di un vapore saturo, in uno spazio che contiene un gas indifferente, cioè che non agisce chimicamente sul vapore, è la stessa che nel vuoto*. La differenza è che nel vuoto la tensione  $p$  viene raggiunta istantaneamente; in uno spazio che contiene un gas, invece, la tensione viene raggiunta solo al termine di un tempo piuttosto lungo. Ciò è dovuto alla lenta diffusione del vapore nello spazio contenente un gas (Volume I).

Dalton ha eseguito nel 1803 una serie di esperimenti, allo scopo di verificare questa legge. Fece entrare una certa quantità d'aria nel ramo chiuso di un barometro a sifone, costruito come lo strumento dell'Ure (fig. 207), e ne misurò la pressione; introdusse quindi, nello spazio sopra il mercurio, una certa quantità di liquido e determinò il massimo raggiunto dalla tensione del vapore del liquido, dopo un sufficiente intervallo di tempo. Fece altri esperimenti, con lo strumento rappresentato dalla figura 228. Il coperchio di un grande recipiente è attraversato dal tubo di un barometro a sifone M, dal tubo di un imbuto B provvisto di rubinetto e un tubo C comunicante con una macchina pneumatica. L'intero dispositivo può essere immerso in acqua calda. Nell'imbuto B, c'è il liquido studiato. Dopo aver tolto parte dell'aria dal recipiente con la macchina pneumatica, Dalton aprì per un attimo il rubinetto B, in modo che una certa quantità di liquido cadesse sul fondo di questo recipiente. La tensione di vapore è stata misurata dall'aumento di lunghezza della colonna di mercurio MA. Questo aumento era uguale alla pressione che si era stabilita istantaneamente, quando prima si era fatto nel recipiente il vuoto più perfetto possibile.

Gli esperimenti di Hnery (1804) e di Gay-Lussac (1815) hanno confermato la legge di Dalton. Lo strumento impiegato da Gay-Lussac fu successivamente modificato da Magnus, che gli diede la forma mostrata in Fig. 229.





Un grande tubo di vetro, chiuso superiormente e accuratamente calibrato, è racchiuso in una montatura metallica filettata sulla sua superficie esterna che può essere avvitata nella piastra di un piccolo treppiede. La parte inferiore del telaio è provvista di un rubinetto *r* e presenta, al di sotto di questo, una parte allargata, nella quale può essere forzato un grosso dado *g*. Lateralmente a *T* è saldato un lungo tubo *S*. Il tubo *T* è riempito per metà di mercurio; *r* viene quindi chiuso e il tubo avvitato nel treppiede. Versando mercurio in *S* si possono portare allo stesso livello le colonne di mercurio in *S* e in *T*. L'aria è quindi in *T* a pressione atmosferica. Dopo aver letto la divisione a cui sale il mercurio in *T*, si inserisce nel tubo, sotto *r*, il dado *g*, che viene riempito con il liquido studiato. Se poi il rubinetto *r* viene aperto per un attimo, cadono alcune gocce di mercurio da *T* in *g* e contemporaneamente alcune gocce del liquido salgono nel tubo *T*, fino allo spazio che contiene l'aria, dove parte di essa si vaporizza a poco a poco. Versando mercurio in *S*, si riporta il mercurio in *T* al suo livello precedente; il livello di mercurio in *S* è quindi più alto che in *T*, di una quantità che misura la tensione del vapore saturo nell'aria.

Regnault ha studiato in dettaglio tra quali limiti la legge di Dalton è esatta. Ha utilizzato lo strumento descritto e rappresentato in figura 212. Dopo aver determinato la tensione del vapore saturo nel vuoto, ripeté le stesse misure, lasciando nella boccia diverse quantità di aria o di sale o altro gas. Mise anche la boccia *A* in comunicazione diretta con il manometro, versò del mercurio nel ramo aperto di quest'ultimo, per portare il volume del gas e del vapore ad essere uguale al volume del solo gas prima dell'introduzione del vapore, cioè quando l'ampolla contenente il liquido (v. fig. 213) era ancora intera. La tensione del vapore veniva quindi sostanzialmente misurata allo stesso modo del dispositivo di Magnus (fig. 215). Regnault ha scoperto che la pressione del vapore saturo nel gas era leggermente inferiore rispetto al vuoto. Ammise che questa differenza poteva essere spiegata dall'influenza dell'igrometricità delle pareti del tubo, sulle quali una parte del vapore si condensa, prima che quest'ultimo possa aver raggiunto la sua massima tensione. Il liquido formatosi scorre a gocce lungo le pareti del tubo, dando origine costantemente a una nuova quantità di vapore, che si diffonde lentamente attraverso il gas. Regnault misurò anche la quantità di vapore nel gas, facendo passare la miscela attraverso dei vasi, dove avveniva un assorbimento del vapore. Egli ha trovato che ad una uguale pressione di vapore nel vuoto e nel gas corrisponde la stessa quantità della prima in entrambi i casi.

La spiegazione data da Regnault concorda perfettamente con le osservazioni di Herwig il quale, comprimendo lentamente un vapore non saturo (nel vuoto), notò una condensazione del vapore sulle pareti del recipiente, prima che fosse raggiunta la massima tensione; diminuendo ulteriormente lo spazio, la tensione continuava ancora ad aumentare un po'.

I successivi esperimenti di Regnault con etere etilico, solfuro di carbonio e benzene hanno dimostrato che in certi casi la tensione di vapore in un gas può essere considerevolmente inferiore che nel vuoto. Così, per il vapore d'etere, questa differenza ammonta a  $29,3^\circ$ , nel vuoto e in uno spazio pieno d'aria, di  $36,2\text{ mm}$ , che rappresenta il  $5,8\%$  della pressione totale; la tensione dell'aria secca era pari a  $707\text{ mm}$ .

Piccole deviazioni dalla legge di Dalton sono state riportate anche da Krönig (1864), Troust e Hautefeuille (1876), Guglielmo e Musina (1887), Braun (1888), e altri ancora. Quest'ultimo ha scoperto che, in certi casi, la pressione di una miscela di gas e vapore è maggiore della somma delle pressioni di gas e vapore saturo nel vuoto. È da presumere che gli scostamenti dalla legge di Dalton siano dovuti a una causa complessa, per pressioni del gas non molto elevate. A parte la certa influenza delle pareti, che provocano la condensazione del vapore, esiste ancora una tendenza alla sovra saturazione del vapore, segnalata da molti autori, in particolare da Wüllner e Grotrian, Ramsay e Young, Krers e R. Helmholtz, che hanno indicato la possibilità di una notevole sovra saturazione del vapore in uno spazio privo di polveri.

Nel 1890 è apparso un grande studio del Principe Galitzine sulla legge di Dalton e su alcuni fenomeni ad essa collegati. Ha usato due dispositivi. Il primo è costituito da un tubo lungo e stretto a forma di U, le cui estremità sono chiuse alla lampada. Il tubo contiene mercurio e sopra di esso, in uno dei rami, una colonna di liquido e solo il vapore di questo liquido, mentre, nell'altro ramo, vi è, oltre al liquido e al suo vapore, ancora una quantità definita d'aria. L'intero apparato era riscaldato fino a una certa temperatura. Se la legge di Dalton è corretta, la differenza tra i livelli di mercurio nei due rami del tubo deve misurare la tensione dell'aria, che si può invece calcolare conoscendo la quantità d'aria e la sua temperatura. Una differenza tra le pressioni osservate e le pressioni calcolate dovrebbe quindi indicare una deviazione dalla legge di Dalton. Si è trovato che, in questo strumento, la pressione del vapore nel gas era sempre inferiore a quella del vuoto. Queste osservazioni hanno quindi confermato i risultati degli esperimenti di Regnault. Se la spiegazione data da Regnault è corretta, è chiaro che l'apparente deviazione dalla legge di Dalton deve manifestarsi molto più chiaramente in un tubo lungo e stretto, dove la diffusione del vapore avviene lentamente. Il principe Galitzine ha successivamente intrapreso altre ricerche con un tubo, che è rappresentato dalla figura 230. Il tubo *aa* è lungo 1 m e ha un diametro interno di 4,6 mm; la lunghezza del tubo *bb* è di 40 cm e termina in una parte allargata A, che è lunga 5 cm e ha un diametro interno di 3,11 cm. I due rami sono chiusi alla lampada; contengono mercurio e, sopra questo, il liquido studiato. Nella parte superiore del tubo *aa* c'è solo vapore, ma in A c'è inoltre aria. Con questo dispositivo, l'influenza delle pareti deve essere molto piccola e la diffusione del vapore attraverso il gas deve avvenire rapidamente. Esperimenti con il vapore acqueo hanno dimostrato che questo vapore segue perfettamente la legge di Dalton, nell'aria e fino a 100°. Altre osservazioni sull'etere e sul cloruro di etile, fatte fino a 100°, hanno manifestato alle alte temperature uno scarto, sebbene poco significativo, rispetto alla legge di Dalton.

I risultati delle osservazioni sull'etere sono riportati nella tabella seguente;  $p_0$  indica la pressione dell'aria,  $p$  la pressione del vapore d'etere nel vuoto,  $\Delta$  la differenza tra la tensione  $p$  e la tensione di vapore in A; l'ultima colonna contiene la valutazione di questa differenza in centesimi della tensione  $p$ , cioè lo scarto che il vapore manifesta rispetto alla legge di Dalton.

| $t$    | $p_0 \text{ mm}$ | $p \text{ mm}$ | $\Delta \text{ mm}$ | $100 \frac{\Delta}{p}$ |
|--------|------------------|----------------|---------------------|------------------------|
| 63,63° | 628              | 1920           | 2,6                 | 0,1%                   |
| 77,97  | 647              | 2865           | 15,9                | 0,6                    |
| 99,80  | 684              | 4930           | 69,7                | 1,4                    |

L'influenza delle pareti non potendo avere alcuna importanza in questi esperimenti, gli scarti si spiegano con un particolare ritardo nella vaporizzazione.

Sebbene le discrepanze rispetto alla legge di Dalton non siano notevoli per una tensione del gas sufficientemente bassa, il vapore invece non segue più questa legge alle pressioni molto elevate.

Questo è ciò che risulta dai notevoli esperimenti di Schiller. Abbiamo visto che la tensione del vapore diventa sensibilmente maggiore della tensione normale, per una forte pressione del gas.

### 13. Igrometria

Lo scopo dell'igrometria è, come sappiamo, la determinazione della quantità di vapore acqueo contenuto nell'atmosfera, ad esempio in un metro cubo d'aria, in un dato luogo e in un dato momento. Si distingue solitamente lo stato igrometrico assoluto stato e quello relativo. Lo *stato igrometrico assoluto* è definito dal numero  $f$  di grammi di vapore acqueo contenuti in un metro cubo d'aria; è evidentemente uguale alla densità del vapore, rispetto all'aria, moltiplicata per  $10^6$ . Per *stato igrometrico relativo*  $\omega$  si intende il rapporto del numero  $f$  col numero  $F$  di grammi di vapore necessari a saturare 1  $mm$  d'aria alla data temperatura  $t$ ; questo rapporto è solitamente moltiplicato per 100, in modo che lo stato igrometrico relativo

$$\omega = 100 \frac{f}{F} \quad (12.71)$$

indica in centesimi il rapporto tra la quantità di vapore esistente e la massima quantità di vapore possibile alla data temperatura  $t$ . Sia  $p$  la tensione di vapore e  $P$  la massima tensione possibile a  $t^\circ$ , corrispondente alla saturazione; possiamo porre in questo caso

$$\omega = \frac{p}{P} \quad (12.72)$$

se si ammette che il vapore segue la legge di Mariotte fino alla saturazione a temperature non molto elevate, il che è quasi esatto. La relazione tra  $f$  e  $p$  è

$$f = 1293 \frac{0,662p}{760(1 + \alpha t)} gr = \frac{1,0582}{1 + \alpha t} p^{gr} \quad (12.73)$$

dove il numero 1293 è il peso in grammi di un metro cubo di aria secca a  $0^\circ$  e alla pressione di 760  $mm$ ; il numero 0,622 è la densità del vapore acqueo rispetto all'aria;  $p$  è espresso in millimetri di colonna di mercurio e  $\alpha$  è il coefficiente di dilatazione dei gas. La relazione (36) mostra che i numeri  $f$  e  $p$  (o  $F$  e  $P$ ) differiscono di poco, per il vapore saturo, ad esempio, si ha, alle seguenti diverse temperature:

|                 |      |      |      |       |       |       |       |
|-----------------|------|------|------|-------|-------|-------|-------|
| $t^\circ = -20$ | -10  | 0    | 10   | 15    | 20    | 25    | 30    |
| $P mm = 0,927$  | 2,09 | 4,60 | 9,16 | 12,70 | 17,39 | 23,55 | 31,55 |
| $F gr = 1,2$    | 2,5  | 4,8  | 9,3  | 12,6  | 17,0  | 22,7  | 30,1  |

Verso i  $14^\circ$ , si ha  $P = F$ . Jamin ha proposto nel 1884 di definire lo stato igrometrico con il rapporto tra il peso del vapore e quello dell'aria secca; si avrebbe in questo caso,

$$\omega = 0,622 \frac{p}{H - p} \quad (12.74)$$

essendo  $H$  la pressione barometrica. Questa proposta non ebbe successo.

Supporremo, nel seguito, di disporre di tabelle che riportano la tensione  $P$  e il peso  $F$  alle diverse temperature  $t$ . Dobbiamo dire che l'igrometria, il cui scopo è uno degli elementi meteorologici più importanti, e che svolge anche un grande ruolo in molte ricerche fisiche, non ha raggiunto fino ad oggi, né dal punto di vista pratico, né da quello teorico, il grado desiderabile di perfezione. Se si esclude il complicatissimo processo di determinazione dello stato igrometrico chiamato metodo chimico, nessuno degli altri mezzi attualmente impiegati permette di valutare con sufficiente precisione lo stato igrometrico dell'aria. Ciò è dovuto in parte all'imperfezione

dei disposotivi, in parte al fatto che le formule utilizzate per calcolare lo stato igrometrico, utilizzando i dati forniti dalle osservazioni, sono stabilite su basi non solide.

Esistono in totale quattro metodi per determinare lo stato igrometrico ( $f$  e  $\omega$ ): il metodo chimico, il metodo di osservazione del punto di rugiada, il metodo dell'igrometro a capello e il metodo psicrometrico. Gli strumenti per mezzo dei quali si effettuano le misure nei primi tre metodi sono chiamati igrometri o igroscopi, e nel quarto psicrometri.

1. METODO CHIMICO. - Questo metodo da solo dà risultati esatti; il suo principio è il seguente: si fa passare lentamente, utilizzando un aspiratore, un certo volume  $V$  di aria esterna attraverso un tubo, che contiene una sostanza che assorbe il vapore acqueo, come il cloruro di calcio, l'anidride fosforica o la pietra pomice imbevuta di acido solforico. L'aumento di peso del tubo, determinato pesando prima e dopo l'esperimento, dà il peso  $\varphi$  di vapore contenuto nel volume  $V$ . Si ha evidentemente  $f = \varphi : V$ . Non entreremo nella descrizione degli aspiratori doppi utilizzati oggi, che consentono di aspirare l'aria attraverso il tubo per tutto il tempo desiderato. Mostriamo solo come si calcola il volume  $V$  d'aria esterna, che ha attraversato il tubo e che ha la temperatura  $t$  e lo stato igrometrico assoluto  $f$  corrispondente alla tensione di vapore  $p$ . Designiamo la pressione atmosferica con  $H$ ; sia  $v_0$  la capacità dell'aspiratore a  $0^\circ$ ,  $k$  il coefficiente di dilatazione delle sue pareti: supponiamo che l'aspiratore sia stato riempito di aria  $n$  volte alla temperatura  $t'$ . L'aria, che ha attraversato il tubo, occupa nell'aspiratore un volume  $v = mv_0(1 + kt')$ , che considereremo come noto. Quest'aria si trova alla temperatura  $t'$ ; se è satura, nell'aspiratore, di vapore, di cui indicheremo la tensione massima alla temperatura  $t'$  con  $P'$ . La tensione dell'aria secca (senza vapore), al di fuori dell'aspiratore, è  $H - p$ , e all'interno,  $H - P'$ . Si ha evidentemente

$$\frac{V(H - p)}{1 + \alpha t} = \frac{v(H - P')}{1 + \alpha t'}$$

da cui

$$V = v \frac{H - P'}{H - p} \cdot \frac{1 + \alpha t}{1 + \alpha t'} \quad (12.75)$$

Se nell'uguaglianza  $f = \varphi : V$ , si sostituisce  $f$  e  $V$  con i loro valori dati dalla (36) e (37), si ottiene

$$1,0582p = \frac{\varphi(H - p)(1 + \alpha t')}{v(H - P')} \quad (12.76)$$

per determinare  $p$ , non è quindi necessario conoscere la temperatura  $t$  dell'aria esterna. Il metodo chimico, impiegato per la prima volta da Brunner (1841), dà risultati molto precisi; ma è complicato non è molto adatto per osservazioni di routine. Rüdorff, Neesen e più recentemente R. Weber (1898) hanno costruito igrometri ad assorbimento chimico.

II METODO DI DETERMINAZIONE DEL PUNTO DI RUGIADA. - Se l'aria atmosferica, la cui temperatura è  $t$ , viene raffreddata, diviene satura di vapore acqueo a una certa temperatura  $t'$ . Questa temperatura  $t'$  è chiamata il *punto di rugiada*, perché un maggiore raffreddamento produce, sui corpi vicini, un deposito di rugiada. Se  $F$  e  $F'$  sono le quantità massime di vapore corrispondenti rispettivamente agli stati di saturazione per le temperature  $t$  e  $t'$  lo stato igrometrico relativo  $\omega$  è

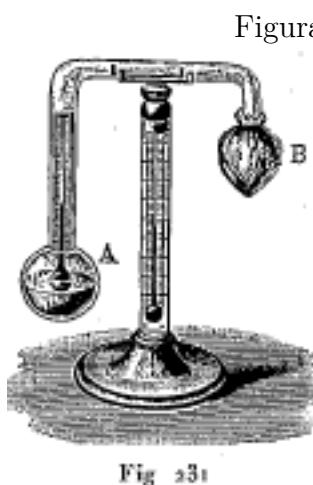
$$\omega = \frac{F'}{F} \cdot 100 \quad (12.77)$$

Cantor ha studiato teoricamente la questione generale della condensazione dei vapori nel loro raffreddamento, applicando i principi della Termodinamica. Ha trovato che il punto di saturazione e il punto di rugiada ottenuti nelle osservazioni coincidono solo quando il liquido, prodotto nella condensazione del vapore, bagna la superficie del corpo A dove si forma la rugiada. Quando il liquido non bagna il corpo A, si trova un punto di rugiada inferiore al punto di saturazione  $t'$  che si cerca nelle osservazioni igrometriche. Quindi, condensando il vapore acqueo sulla nafta, il punto di rugiada è a  $18^\circ$ , mentre il punto di saturazione  $t'$  è a  $21,2^\circ$ . Cantor ha

mostrato che si può dedurre da questo risultato, con il calcolo, il raggio  $r$  della sfera di azione molecolare (volume I, e ha ottenuto per l'acqua  $r = 6,5 \cdot 10^{-5} \text{ mm}$ . Segue dalla teoria di Cantor che la superficie del corpo (vetro o metallo), su cui si osserva la formazione della rugiada, deve essere pulita molto accuratamente.

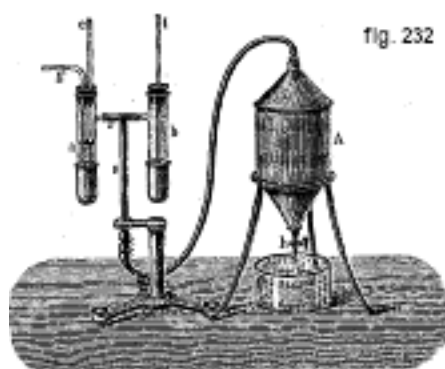
Il metodo del punto di rugiada fu proposto per la prima volta da Charles Le Roy (1771); raffreddò l'acqua in un bicchiere, gettandovi successivamente piccoli pezzi di ghiaccio, finché un deposito di rugiada cominciò a formarsi sulla superficie esterno del vetro. L'igrometro attuale di Dines è una forma migliorata di questo dispositivo molto semplice.

L'igrometro di Daniell (fig. 231) fu costruito nel 1827. Un sifone di vetro chiuso e privato dell'aria contiene etere in A; questo sifone termina in due sfere di vetro A e B: la prima A che è nuda e dove si trova il serbatoio di un termometro molto sensibile, la seconda B che è coperta da una garza. Per fare un'osservazione, si versano alcune gocce di etere sulla garza B; esse evaporano rapidamente, il che raffredda la sfera B; il vapore d'etere interno poi si condensa in B e la pressione di vapore diventa inferiore a quella in A; si produce una distillazione continua da A a B (principio della parete fredda), l'etere vaporizza in A e si raffredda gradualmente. Di conseguenza, in un dato momento, si osserva un deposito di



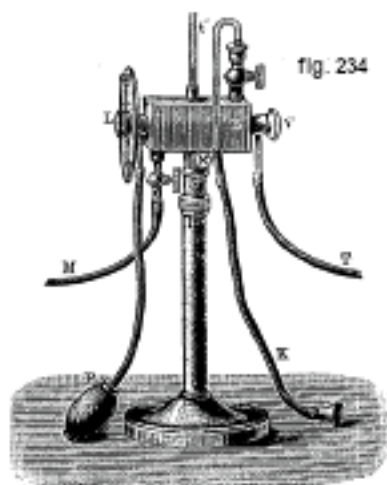
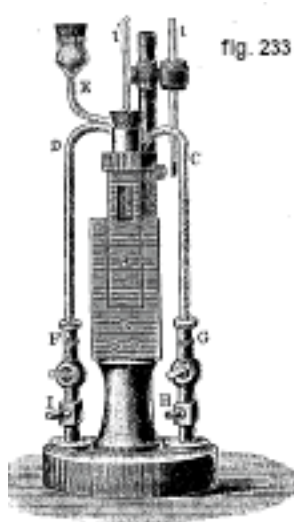
rugiada sulla superficie esterna della sfera A, che presenta talvolta una zona dorata. La temperatura indicata dal termometro in A è presa per il punto di saturazione  $t'$ . C'è qui un'importante causa di errore, perché la temperatura all'interno dell'etere, che non è agitato, deve differire sensibilmente da quella dello strato di aria esterna che circonda la sfera A.

L'igrometro di Regnault, rappresentato dalla figura 232, dà migliori risultati. È costituito da due tubi di vetro  $a$  e  $b$ , chiusi superiormente da tappi. Alle estremità inferiori, che sono aperte, si incastrano dadi d'argento lucido molto lucidi. Il tubo  $b$  è vuoto e contiene solo il termometro  $t$ . In  $a$  c'è l'etere, la cui temperatura è determinata mediante il termometro  $c$ . Il tubo  $g$ , aperto ad entrambe le estremità, termina nella parte inferiore del dado. Lo spazio sopra l'etere comunica per il tubo  $rs$  mediante un aspiratore, il cui funzionamento produce per  $g$  una corrente d'aria continua; l'aria sale sotto forma di bolle attraverso l'etere e giunge per  $rs$  nell'aspiratore. L'etere, costantemente agitato, evapora e, di conseguenza, la temperatura in  $a$  scende molto gradualmente; presto la rugiada si deposita sul dado d'argento. Un cannocchiale permette di osservare a distanza la formazione di rugiada e di leggere la temperatura  $t'$ . Il termometro  $t$  viene utilizzato solo per determinare la temperatura dell'aria. Si possono vedere entrambi i dadi contemporaneamente attraverso il cannocchiale, rendendo più facile la determinazione del momento in cui si sta formando la rugiada su uno di essi. Questo igrometro è stato perfezionato da Alluard e Crova.



L'igrometro di Alluard è mostrato in Fig. 233. Si compone di un recipiente a sezione rettangolare, che contiene etere; la temperatura dell'etere viene misurata mediante il termometro  $t'$ . Il lato anteriore  $a$  del recipiente, in ottone argentato o dorato, è lucido: è incorniciato da una lastra B della stessa sostanza, anch'essa lucida, ma separata da A da un piccolo intervallo. Il coperchio del recipiente è attraversato dai tubi C, D, E; il tubo C termina all'interno del recipiente in prossimità del fondo; il tubo D emerge sotto il coperchio stesso; E è usato per introdurre l'etere. L'estremità H rimane aperta; l'estremità I è collegata da un tubo di gomma con l'aspiratore. Le valvole servono a regolare la velocità del flusso d'aria. La rugiada si deposita su A, ma non sulla lastra B, la quale, rimanendo lucida, rende più nitida per l'osservatore la comparsa della rugiada su A. Il termometro a fionda  $t$  serve a determinare la temperatura dell'aria.

L'igrometro Crova (fig. 234) è costituito da un sottile tubo in ottone LV, nichelato e accuratamente lucidato all'interno. L'estremità V, rivolta verso la luce, è chiusa da una lamina di vetro smerigliato; all'estremità L è montata una lente d'ingrandimento a focale lunga, nella quale si vedono chiaramente, per riflessione sulla superficie interna del tubo, il vetro V e la sua immagine anulare. L'aria di cui si vuole determinare lo stato igrometrico  $\omega$  viene fatta passare lentamente attraverso il tubo LV; a tale scopo, quest'aria viene aspirata all'esterno o nell'intercapedine in cui prevale lo stato  $\omega$ , attraverso un tubo flessibile in rame o gomma T e per mezzo di un bulbo valvolare in gomma P tenuto a mano; l'osservatore e lo strumento possono così rimanere in un camera, quando si determina lo stato igrometrico dell'aria esterna. Il tubo LV è fissato nell'asse di una cassa prismatica di ottone, riempita di solfuro di carbonio o etere; in questo liquido viene insufflata aria per mezzo del tubo K; l'aria fuoriesce dal tubo M; quest'ultimo può anche essere collegato ad un aspiratore.



L'aria, gorgogliando nel liquido, produce l'evaporazione di quest'ultimo e quindi le pareti metalliche del tubo LV e l'aria in esso contenuta si raffreddano; quando l'aria all'interno ha

raggiunto il suo punto di rugiada, attraverso la lente d'ingrandimento si può vedere che il tubo si appanna e compaiono macchie di aspetto fuligginoso nella parte della superficie interna del tubo dove è visibile l'immagine anulare del vetro V; queste macchie sono rese molto evidenti per contrasto. Il termometro  $t'$  Indica la temperatura alla quale si forma la rugiada.

Nippold ha costruito un igrometro, dove la rugiada si deposita su una superficie lucida di mercurio.

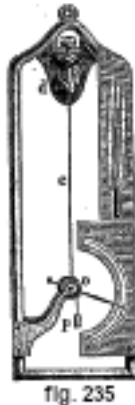
R. v. Helmholtz e Sprung (1888) costruirono un igrometro, basato sull'osservazione della nube che si forma per espansione improvvisa (adiabatica) dell'aria studiata. Cozza (1900) ha realizzato un dispositivo basato sullo stesso principio. L'aria viene prima compressa in un cilindro di vetro e poi rapidamente si espande quando si apre un rubinetto. È necessario determinare la più piccola pressione iniziale per la quale l'espansione è ancora accompagnata dalla formazione di una nube.

III. IGROMETRI DI HESÉNOUS E SALVIONI. - Questi fisici costruirono contemporaneamente (1901) igrometri, nei quali si misura, con un manometro, l'aumento di pressione che si verifica, in un volume limitato dell'aria studiata, quando l'acqua evapora in questo volume fino alla saturazione. Una misura con l'igrometro di Hésénous richiede solo tre o quattro minuti, mentre con quello di Salvioni ci vuole molto di più.

IV. Igrometro a capello. - Esistono diversi igroscopi e igrometri basati sulla variazione di forma o dimensione di alcuni corpi igrometrici organici, del regno animale e del regno vegetale, in funzione dello stato igrometrico relativo dell'aria.

Sanctorius (morto nel 1636) sembra essere stato il primo ad utilizzare questa proprietà, per valutare il grado di umidità dell'aria in base alla lunghezza di una corda di canapa tesa. L'igrometro più noto è quello a capello di Saussure, che la figura 235 rappresenta in una delle sue forme. Un capello perfettamente sgrassato è fissato per un'estremità in  $d$ ; lo si arrotola su una piccola carrucola  $o$  e lo si tende con un peso  $p$ . La carrucola porta un ago, che attraversa un lembo metallico graduato e che, essendo attratto dalle deformazioni del capello, mostra le variazioni dello stato igrometrico. Saussure determinò i punti fissi 0 e 100 ponendo lo strumento prima in aria assolutamente secca, poi in aria satura di vapore acqueo. L'intervallo tra i punti era diviso in 100 parti uguali. Le ricerche di Dulong, Gay-Lussac, Melloni e, in particolare, quelle di Regnault hanno dimostrato che questa scala non dà il grado di umidità relativa  $\omega$ , per valori compresi tra 0 e 100, e che occorre determinare una scala corretta empiricamente per ogni particolare igrometro. Si vede nel seguente esempio, relativo ad uno specifico esemplare, quanto è grande la differenza tra la scala reale e la scala Saussure:

Figura 12.7: \*



|                |   |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |     |
|----------------|---|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|-----|
| Scala reale    | 0 | 10   | 20   | 30   | 40   | 50   | 60   | 70   | 80   | 90   | 95   | 100 |
| Scala Saussure | 0 | 19,6 | 34,6 | 47,1 | 57,7 | 66,8 | 75,0 | 82,2 | 88,6 | 94,6 | 97,4 | 100 |

Regnault ha mostrato che questi numeri variano con ogni esemplare d'igrometro. Monnier ha realizzato un igrometro a capello, di forma simile a quella di un barometro aneroide; Richard ha costruito un igrografo a capello.

V. PSICROMETRO. - Questo strumento consiste di due termometri, uno secco e l'altro umido; il serbatoio di quest'ultimo è circondato da una garza ben tesa, sempre inumidita dall'acqua fornita da un vaso A (fig. 236), situato un po' più in alto; attualmente, questo vaso è più spesso posto un po' sotto il serbatoio e di lato, l'estremità libera della garza si

Figura 12.8: \*



tuffa nell'acqua, che sale attraverso il tessuto fino al serbatoio del termometro. Per effetto dell'evaporazione dell'acqua, il termometro si raffredda e segna una certa temperatura  $t'$ , inferiore alla temperatura  $t$  dell'aria indicata dal termometro secco. Mediante le temperature osservate  $t$  e  $t'$  è possibile determinare la tensione  $p$  del vapore acqueo presente nell'atmosfera. L'idea dello psicrometro è dovuta a J. Leslie (1810); l'introduzione di questo dispositivo è attribuita in Inghilterra a Mason; è stato studiato da Gay-Lussac (1822) e Regnault (1845); D'August di Berlino (1825) gli diede la forma rappresentata in figura e fece conoscere anche una formula che introdurremo in seguito; Apjohn ha anche stabilito la stessa formula. Maxwell ha fornito una teoria più completa dello psicrometro; nuove ricerche su questo strumento si devono a Zworikine.

Mostriamo come stabilire la formula che dà  $p$  in funzione delle temperature  $t, t'$  osservate. Sia  $S$  la superficie del termometro umida,  $v$  la velocità di evaporazione misurata dalla quantità di acqua vaporizzata su questa superficie per unità di tempo. Il raffreddamento del termometro umido cessa, cioè si stabilisce un equilibrio termico, quando il termometro riceve, per unità di tempo, dagli oggetti circostanti, tanto calore quanto ne perde per evaporazione dell'acqua sulla sua superficie. Ammettiamo che la prima quantità di calore sia proporzionale all'area  $S$  e alla differenza  $t - t'$  tra le temperature dell'ambiente circostante e del termometro stesso (legge di Newton); la seconda quantità è proporzionale alla velocità di evaporazione  $v$  e abbiamo l'uguaglianza

$$AS(t - t') = Bv \quad (12.78)$$

dove  $A, B$  sono costanti. Per la velocità  $v$  vale la formula (1,a) di Dalton

$$v = \frac{CS}{H} (P' - p) \quad (12.79)$$

dove  $C$  è un fattore costante,  $H$  la pressione atmosferica,  $P'$  la tensione del vapore saturo alla temperatura  $t'$  del liquido che evapora,  $p$  la tensione di vapore che esiste effettivamente nell'aria. Introducendo questa espressione di  $v$ , si ottiene

$$AS(t - t') = \frac{BCS}{H} (P' - p)$$

da cui, indicando  $A : BC$  con  $a$

$$p = P' - aH(t - t') \quad (12.80)$$

se si considera  $H$  come costante e si pone  $aH = b$ , si ha

$$p = P' - b(t - t') \quad (12.81)$$

Le formule (41) e (42), una delle quali è costantemente utilizzata, sono lungi dall'essere rigorose, come mostra il ragionamento precedente, poiché la legge di Newton così come la legge di Dalton sono solo approssimative. Si è riconosciuto che il coefficiente  $a$  dipende dall'ambiente in cui si trova l'igrometro e dalla velocità del vento. Con lo psicrometro a fionda, che ruota rapidamente in aria si può prendere  $a = 0,00069$ , mentre, per uno psicrometro immobile, la grandezza  $a$  oscilla, secondo Regnault, tra  $0,00074$  all'aria aperta e  $0,00128$  in una piccola camera. Per uno psicrometro dotato di ventilatore, Angot ha trovato  $a = 0,00078$ . Normalmente, si prende  $a = 0.0008$  quando  $t' > 0$ , e  $a = 0,00069$  quando  $t' < 0$ . Per comodità, usiamo tabelle



già pronte, che danno i valori di  $p, \omega$  o  $f$ , quando  $t$  e la differenza  $t - t'$  sono noti, essendo  $H$  preso uguale a  $755\text{ mm}$ . Se  $H$  differisce significativamente da questo valore, è necessario apportare una correzione ai numeri contenuti nelle tabelle

Lo psicrometro ad aspirazione di Assmann, che fu sottoposto, da Svensson in particolare, ad una verifica sperimentale, è oggi molto diffuso. Guglielmo (1901) ha costruito uno psicrometro assoluto con tre termometri.

La formula (40,b) di Dalton è stata particolarmente studiata da Weilenmann, Stefan, Schierbeck, Stelling, Ule, Vaillant e altri ancora ed è stata sostituita da espressioni più complicate. Weilenmann è stato il primo a ricercare l'influenza della velocità del vento sull'evaporazione.



# 13 Vapori non saturi. Stato critico. Stati corrispondenti

## 1. Introduzione

Un gas perfetto e un vapore saturo sono due termini estremi di una serie continua di possibili stati della stessa sostanza. Un gas perfetto è caratterizzato da due qualsiasi delle tre leggi di Boyle, Gay-Lussac e Joule; in un vapore saturo, invece, la tensione è solo funzione della temperatura (per una data sostanza), da cui risulta che ogni compressione isoterma e ogni raffreddamento a volume costante sono accompagnati dal passaggio di una parte della sostanza dallo stato gassoso allo stato liquido. I gas reali, che cominciano già a non seguire più le leggi menzionate, e i vapori, che non sono troppo lontani dal punto di saturazione, possiedono proprietà, per così dire, intermedie. Non è possibile tracciare un confine preciso tra gas e vapori reali; per questo li uniamo sotto la stessa denominazione di vapori non saturi. È importante notare che, quando la densità e la tensione di un vapore saturo sono basse, si può ammettere che il vapore non saturo goda delle proprietà di un gas perfetto fino alla saturazione. Questa ipotesi non porta a errori significativi, ad esempio per il vapore di mercurio e anche per il vapore acqueo a  $0^\circ$  e l'abbiamo utilizzata in più occasioni, sia per semplificare le formule esatte sia per stabilirne di nuove solo approssimate.

In questo capitolo studieremo principalmente le proprietà dei vapori non saturi, e più in particolare dei vapori che non sono più molto lontani dal punto di saturazione. Tale è il caso, ad esempio, del vapore delle varie sostanze che si trovano allo stato liquido nelle condizioni ordinarie di temperatura e pressione. La teoria degli stati corrispondenti mostra il ruolo importante che deve essere attribuito allo stato critico di una sostanza, nello studio delle proprietà del vapore non saturo di questa sostanza. È per questo motivo che abbiamo riunito, nello stesso capitolo, tre questioni a prima vista tanto dissimili quanto quelle dei vapori non saturi, dello stato critico e degli stati corrispondenti.

## 2. Calore specifico dei vapori non saturi

Noi abbiamo considerato il calore specifico dei gas, cioè vapori non saturi molto lontani dal loro punto di saturazione. Abbiamo anche mostrato come calcolare il calore specifico di una particolare natura  $c$  dei vapori saturi, che, come abbiamo visto, può essere negativo. Infine abbiamo indicato come si valuta il calore specifico  $c_p$  di un vapore saturo, che altro non è che il limite del calore specifico  $c_p$  del vapore non saturo, quando quest'ultimo si avvicina al punto di saturazione. Rimane quindi da studiare la questione del calore specifico dei vapori non saturi, che non sono troppo lontani dal punto di saturazione.

Le prime misure della grandezza  $c_p$  per i vapori non saturi, furono ottenute da Regnault (1862), con un metodo analogo a quello da lui utilizzato per la determinazione di  $c_p$  nei gas. La differenza è che il vapore condensa nella serpentina (all'interno del calorimetro), liberando così il suo calore latente di vaporizzazione. Sia  $P$  un determinato peso di vapore,  $t$  la temperatura di questo vapore all'ingresso del calorimetro,  $t_1$  la temperatura alla quale si condensa,  $c(=c_p)$  il calore specifico medio tra  $t^\circ$  e  $t_1^\circ$ ,  $\rho$  il calore latente di vaporizzazione,  $t', t''$  le temperature iniziale e finale nel calorimetro,  $C$  la capacità termica dell'intero calorimetro,  $c'$  il calore specifico

medio del liquido tra le temperature  $t_1$  e  $t''$ ; si ha evidentemente

$$Pc(t - t_1) + P\rho + Pc'(t_1 - t'') = C(t'' - t') + q - q' \quad (13.1)$$

dove  $q$  è il calore perso dal calorimetro nell'irraggiamento,  $q'$  il calore che esso riceve per conduzione. Nel terzo termine del primo membro sarebbe più esatto sostituire  $t''$  con  $(t' + t'') : 2$ . Il primo termine, che contiene la quantità desiderata  $c$ , è molto piccolo rispetto al secondo, e di conseguenza non sarebbe possibile ottenere una precisa misura di  $c$  dalla relazione (1). Anche Regnault ha operato nel modo seguente: ha dapprima fatto un primo esperimento riscaldando il vapore fino ad una temperatura  $t$  poco superiore alla temperatura di condensazione; poi, in un secondo esperimento, faceva passare attraverso il calorimetro lo stesso peso  $P$  di vapore precedentemente riscaldato ad una temperatura molto più alta  $T$ , in modo che il calorimetro si riscaldasse fino alla temperatura  $T'' > t''$ . Ottenne così una seconda equazione

$$Pc(T - t_1) + P\rho + Pc'(t_1 - T'') = C(T'' - t') + q_1 - q'_1$$

Sottraendo le due equazioni ottenne una formula che non conteneva più il termine grande  $P\rho$  e poteva calcolare con grande esattezza il calore specifico medio  $c$  del vapore tra  $T^\circ$  e  $t^\circ$ . Riportiamo qui alcuni dei valori ottenuti da Regnault:

| Sostanza                                  | $T$   | $t$   | $c$ (vapore) | $c'$ (liquido) | $c''$ (solido) |
|---|-------|-------|--------------|----------------|----------------|
| Acqua ( $H^2O$ )                          | 220,9 | 128,1 | 0,4776       | 1,00           | 0,50           |
| Etere ( $C^4H^{10}O$ )                    | 224,0 | 69,6  | 0,4796       | 0,53           | —              |
| Alcool etilico ( $C^2H^6O$ )              | 220,1 | 107,5 | 0,4534       | 0,66           | —              |
| Solfuro di carbonio ( $CS^2$ )            | 147,0 | 80,0  | 0,1534       | 0,23           | —              |
| benzene ( $C^6H^6$ )                      | 217,7 | 116,0 | 0,3754       | 0,44           | —              |
| Etere acetico ( $C^4H^2O^2$ )             | 218,6 | 114,6 | 0,4008       | 0,59           | —              |
| Cloroformio ( $CHCl^3$ )                  | 238,4 | 117,4 | 0,1566       | 0,24           | —              |
| Bromo                                     | 228,2 | 82,9  | 0,0555       | 0,11           | 0,08           |
| Essenza di terebentina ( $C^{10}H^{16}$ ) | 249,0 | 179,1 | 0,5061       | 0,51           | —              |

Il calore specifico di un vapore è inferiore a quello del corrispondente liquido, e per l'acqua e il bromo è circa uguale a quello di queste sostanze allo stato solido. Le grandezze  $c$  e  $c'$  variano generalmente nello stesso verso passando da una sostanza all'altra.

E. Wiedemann (1877) evitò la difficoltà sopra menzionata, diminuendo la pressione  $p$  nel calorimetro, in modo che il vapore condensasse, non nel calorimetro, ma dopo averlo lasciato in un particolare recipiente sufficientemente raffreddato. Variando le temperature tra le quali avveniva il raffreddamento del vapore, fu in grado di determinare come  $c$  dipende dalla temperatura. Sia

$$c = c_0 + 2\alpha t$$

il calore specifico alla temperatura  $t$ , di modo che  $c_0 + \alpha t$  rappresenta il calore specifico medio tra  $0^\circ$  e  $t^\circ$ . Citeremo alcuni dei valori trovati da E. Wiedemann per  $c_0$  e  $2\alpha$ , così come per  $c'_0$  e  $2\alpha'$  relativi allo stato liquido della sostanza.

| Sostanza                        | $c_0$  | $2\alpha$ | $c'_0$ | $2\alpha'$ |
|---------------------------------|--------|-----------|--------|------------|
| Cloroformio ( $CHCl^3$ )        | 0,1341 | 0,0001354 | 0,2223 | 0,0001014  |
| Bromuro di etile ( $C^2H^5Br$ ) | 0,1354 | 0,0003560 | —      | —          |
| benzene ( $C^6H^6$ )            | 0,2237 | 0,001023  | 0,3798 | 0,001440   |
| Acetone ( $C^3H^6O$ )           | 0,2984 | 0,000774  | 0,5064 | 0,000793   |
| Etere acetico ( $C^4H^2O^2$ )   | 0,2738 | 0,000870  | 0,5274 | 0,001046   |
| Etere ( $C^4H^{10}O$ )          | 0,3725 | 0,000854  | 0,5290 | 0,000592   |

È notevole che le grandezze  $2\alpha$  e  $2\alpha'$  sono più vicine tra loro di  $c_0$  e  $c'_0$ .

Nuove ricerche sulla capacità termica  $c_p$  del vapore acqueo si devono a H. Lorenz (1904), Holborn e Henning (1905), Peake (1905) e a Knoblauch e Jacob (1905). Aggiungeremo ai risultati già presentati di Holborn e Henning quelli che li hanno portati alla formula

$$c_p = 0,4460 (1 + 0,000096t)$$

dove  $c_p$  è il calore specifico medio tra  $0^\circ$  e  $t^\circ$ . H. Lorenz ha trovato con le sue osservazioni la formula

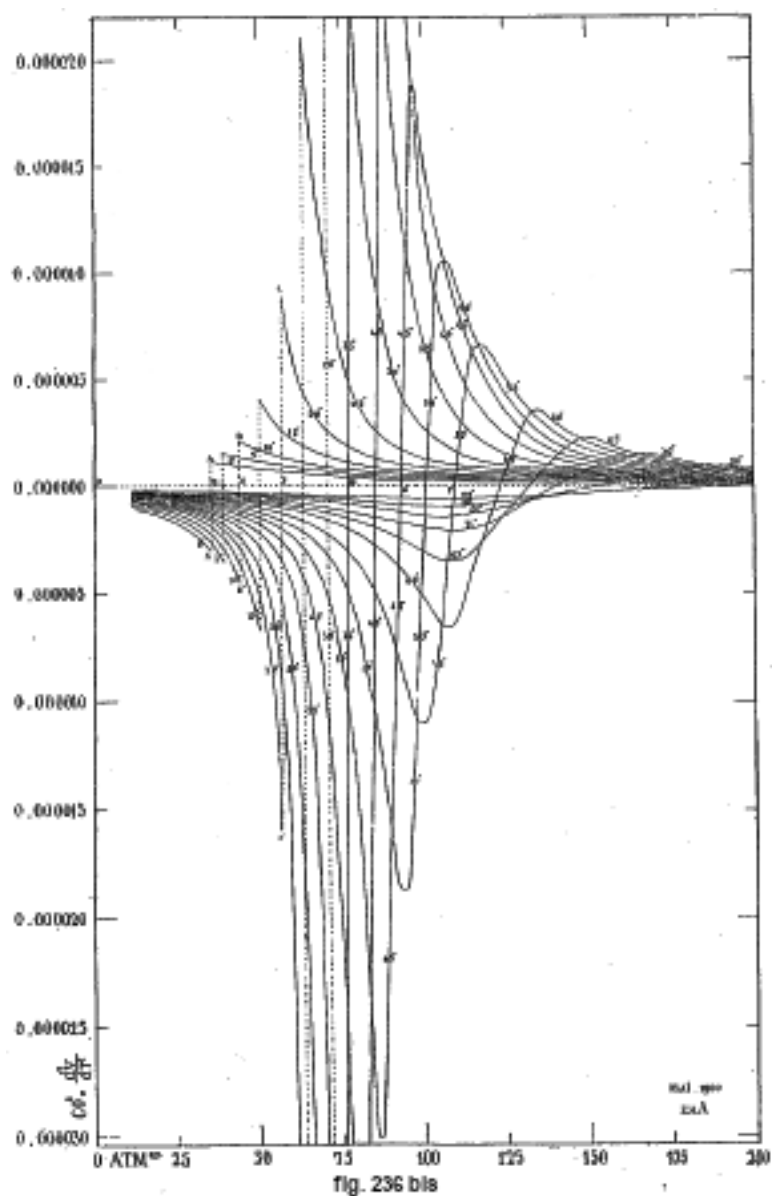
$$c_p = 0,43 + 3,6 \cdot 10^6 \frac{p}{T^3}$$

essendo  $p$  la pressione media in  $\text{kg}/\text{cm}^2$  e  $T$  la temperatura media assoluta del vapore nel calorimetro. Peake ha ottenuto il valore medio  $c_p = 0,46$  e ha constatato che un aumento molto grande di  $c_p$  si verifica quando la temperatura sale da  $110^\circ$  a  $177^\circ$ . Knoblauch e Jacob determinarono  $c_p$  per  $t$  tra  $150^\circ$  e  $350^\circ$  e per  $p = 2, 4, 6, 8 \text{ kg}/\text{cm}^2$ . Hanno scoperto che  $c_p$  aumenta sempre con la pressione e che, al contrario, all'aumentare della temperatura, diventa prima più piccolo e poi più grande.

La grandezza  $k = c_p : c_v$  (dove  $c_v$  è identica alla capacità  $c$  che abbiamo appena considerato) è stata determinata da P. A. Müller mediante il metodo di Assmann e da W. Jäger mediante la misura della velocità del suono. Ecco una tabella che riporta i valori di  $k$  calcolati con la formula  $c_p - c_v = AR$ , che è rigorosamente esatta solo per un gas perfetto. In questa tabella sono stati indicati i valori trovati da Regnault e E. Wiedemann per  $c_p$ .

| Sostanza    | $k$<br>(osservato)<br>Müller | $k$<br>(osservato)<br>Jäger | $k$<br>(calcolato)<br>Regnault | $k$<br>(calcolato)<br>Wiedemann |
|-------------|------------------------------|-----------------------------|--------------------------------|---------------------------------|
| Acqua       | —                            | $1,330\,95^\circ$           | $1,306\,174^\circ$             | —                               |
| Alcool      | —                            | $1,133\,54^\circ$           | $1,107\,164^\circ$             | —                               |
| Etere       | $1,029\,34^\circ$            | $1,097\,20^\circ$           | $1,060\,147^\circ$             | $1,078\,0^\circ$                |
| $CS^2$      | $1,189\,30^\circ$            | —                           | $1,208\,134^\circ$             | —                               |
| $CS^2$      | $1,189\,30^\circ$            | —                           | $1,248\,0^\circ$               | —                               |
| Cloroformio | $1,110\,30^\circ$            | —                           | $1,118\,178^\circ$             | $1,139\,0^\circ$                |

La variazione del calore specifico con la temperatura mostra che, nei vapori, il lavoro interno, probabilmente intramolecolare, non è nullo. Il calore specifico molecolare  $mc_0$ , dove  $m$  è il peso molecolare, nonché il calore specifico atomico medio  $mc_v : n$ , dove  $n$  è il numero di atomi contenuti in una molecola, variano a seconda dei vapori; la seconda grandezza è, ad esempio, per cloroformio  $2,81$ , per  $CS^2$   $2,67$ , per l'etere  $1,70$  e per la benzene  $1,29$ .

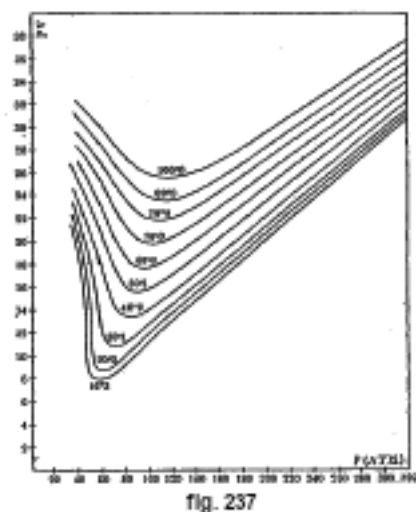


È difficile determinare sperimentalmente  $c_p$  o  $c_v$  per un vapore ad altissima pressione e in prossimità dello stato critico. Tuttavia, queste grandezze possono essere calcolate in molti casi. Amagat (1900) fece un tale calcolo per la  $CO_2$ . Trovò, usando le formule (11-58e) e (11-59e) e (11-32,a), che alle temperature superiori a quella critica, la capacità  $c_p$  per la  $CO_2$  aumenta prima rapidamente al crescere della pressione, poi più lentamente, e raggiunge un massimo e poi diminuisce. La pressione, per la quale  $c_p$  è un massimo, cresce continuamente con la temperatura. A temperature inferiori a quella critica,  $c_p$  (per una data temperatura) inizia ad aumentare con la pressione fino al punto di saturazione, poi subisce una brusca variazione con il cambiamento di stato, poi diminuisce indefinitamente e sempre meno rapidamente. I valori dei massimi sono tanto maggiori quanto più ci si avvicina alla pressione critica, per la quale sembrano diventare infiniti. Per lo stato gassoso, le variazioni di  $c_p$  diminuiscono indefinitamente all'aumentare della temperatura e finiscono per diventare estremamente piccole. Per qualsiasi temperatura, a partire da una certa pressione, anche queste variazioni diminuiscono indefinitamente e finiscono per diventare piccolissime. Nella figura 236 bis, dove Amagat ha tradotto questi risultati, la pressione è limitata a 200 atmosfere e le temperature a  $100^\circ$ , per motivi tipografici. Le curve tracciate non danno direttamente i calori specifici: sono isoterme, tali che l'area compresa tra una di esse, l'asse delle ascisse (asse della pressione) e un'ordinata iniziale scelta arbitrariamente rappresenta la variazione del calore specifico sull'isoterma quando

la pressione varia. La parte inferiore è, per temperature al di sotto di quella critica, relativa allo stato gassoso, e l'altra parte relativa allo stato liquido; le isoterme in queste condizioni presentano una discontinuità (da A ad A', da B a B', ecc.) corrispondente al cambiamento di stato; le aree negative della parte inferiore devono essere cambiate di segno e quindi considerate positive.

### 3. Densità, tensione e dilatazione termica dei vapori non saturi. Reticoli di Amagat

Si ha  $pv = \text{cost}$  per un gas perfetto. Studiando le deviazioni dalla legge di Boyle abbiamo già segnalato le ampie ricerche di Amagat, riportiamo qui alcune figure, che illustrano molto bene i risultati che ha ottenuto. In queste figure sono rappresentate le isoterme con un'equazione della forma  $pv = f(p)$ , cioè che la pressione  $p$  in atmosfere è tracciata in ascissa e il prodotto  $pv$  in ordinata. Per un gas perfetto, queste isoterme sono rette parallele all'asse delle ascisse, poiché l'equazione delle isoterme è allora  $pv = \text{cost}$ . Amagat ha studiato aria,  $O^2$ ,  $H^2$ ,  $Az^2$ ,  $CH^4$  (metano),  $C^2H^4$  (etilene) e  $CO^2$ , portando la pressione in alcuni esperimenti a 3000 atmosfere. Riconobbe che le isoterme di  $H^2$  erano rette inclinate sull'asse delle ascisse,  $pv$  crescente con  $p$ . Per  $Az^2$  e  $CH^4$ , ha ottenuto curve, con un minimo del prodotto  $pv$  chiaramente indicato su ciascuna di esse per  $CH^4$ , a pressioni vicine a 120 atmosfere. Le isoterme dell'etilene ( $C^2H^4$ ) sono mostrate in Figura 237; quando la temperatura aumenta, il minimo di  $pv$  si sposta verso il lato delle pressioni più alte.



Per  $CO^2$ , Amagat ha studiato le isoterme da  $0^\circ$  fino a  $258^\circ$  e a pressioni che arrivavano fino a  $1000 \text{ atm}$ ; queste sono rappresentate in figura 238: una parte delle isoterme, quelle relative alle pressioni più basse, sono presentate a parte sulla figura 239, con una scala ingrandita delle ascisse. I minimi di  $pv$  sono uniti da una linea punteggiata, che di forma parabolica. Le isoterme a  $32^\circ$  (temperatura critica) e a  $35^\circ$  sono rappresentate nelle due figure da linee punteggiate. La figura 239 contiene anche (a sinistra e in basso) un'altra curva punteggiata di tipo parabolico, che ha il seguente significato: a temperature inferiori a  $32^\circ$ , il gas di acido carbonico si liquefa sotto una certa pressione,  $v$  e quindi anche  $pv$  per  $p = \text{cost}$ . decrescono fino a un valore che corrisponde alla liquefazione dell'intera massa; le parti rettilinee verticali delle isoterme corrispondono al periodo di liquefazione, per cui i prolungamenti (a sinistra) delle isoterme inferiori a  $32^\circ$  si riferiscono alla  $CO^2$  liquida. La curva di tipo parabolico unisce i punti che corrispondono all'inizio e alla fine della liquefazione.

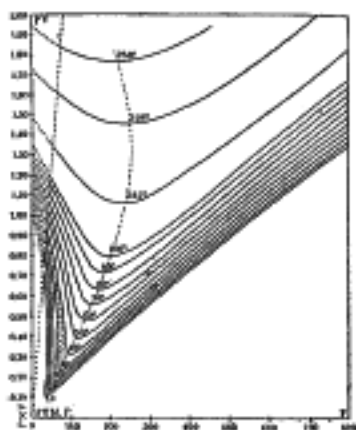


fig. 238

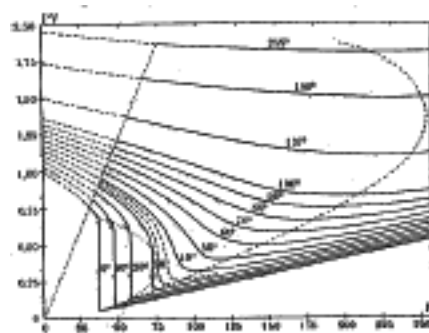


fig. 239

Siccome le grandezze  $pv$  e  $p$  sono prese come coordinate nelle figure 237 e 238, le curve di uguale volume hanno per equazione  $(pv) : p = cost$ ; sono ovviamente rette passanti per l'origine  $O$  del sistema di coordinate. Il valore numerico del volume  $v$  è uguale alla tangente dell'angolo compreso tra la retta considerata e l'asse delle ascisse. Abbiamo indicato nelle figure 237 e 238 una tale retta corrispondente ad un grande volume. Per le temperature inferiori a quella critica, le parti delle isoterme  $pv = f(p)$  relative allo stato liquido differiscono poco dalle rette passanti per il punto  $O$ , poiché allora  $v$  varia poco con la pressione. Dalla forma delle curve delle figure 237 e 238, Amagat ha dedotto la seguente serie di proposizioni riguardanti il coefficiente di pressione, la comprimibilità e la dilatazione termica, che costituiscono le PRINCIPALI LEGGI DELLA STATICA DEI FLUIDI.

1° *La pressione corrispondente al minimo del prodotto  $pv$ , per le isoterme successive, prima aumenta con la temperatura, passa per un massimo, poi diminuisce.* La curva punteggiata, luogo dei punti corrispondenti, deve convergere verso l'ordinata iniziale, il minimo che deve scomparire, come nel caso dell'idrogeno.

2° *Le isoterme, nei limiti di pressione e temperatura raggiunte, non sembrano tendere alla forma rettilinea: conservano una lieve ma certa curvatura; ciò avviene per tutti i gas e per tutti i liquidi, e nulla può farci prevedere con certezza una direzione asintotica.*

### Legge di Comprimibilità

3° *Il coefficiente di comprimibilità, a tutte le pressioni e a tutte le temperature, diminuisce all'aumentare della pressione.*

4° *A tutte le pressioni, il coefficiente di comprimibilità aumenta con la temperatura (ad eccezione dell'acqua).*

### Leggi di espansione a pressione costante

5° *Il coefficiente di dilatazione a pressione costante, per una data temperatura, prima aumenta, all'aumentare della pressione, passa per un massimo a una pressione di poco inferiore a quella dell'ordinata minima, poi diminuisce.*

6° *Il coefficiente di dilatazione a pressione costante, prima aumenta, all'aumentare della temperatura, passa per un massimo, poi diminuisce; a pressioni sempre più forti, questo massimo si verifica a temperature sempre più elevate ed è sempre meno accentuato.*

7° *La pressione alla quale si ha il massimo del coefficiente per una temperatura differisce di poco da quella per la quale il massimo, per una data pressione, si ha a questa stessa temperatura (la differenza potrebbe essere dovuta al fatto che i coefficienti delle tabelle numeriche sono relativi agli intervalli successivi e non ai limiti).*



8° A partire da una temperatura tanto più bassa quanto più debole è la pressione, l'aumento di volume diventa sensibilmente costante; il volume diventa quindi sostanzialmente proporzionale alla temperatura assoluta ridotta di una costante che diminuisce con la pressione e diventa nulla per i gas perfetti.

## Leggi di espansione a volume costante

9° Il coefficiente di dilatazione a volume costante, per una data temperatura, prima aumenta con la pressione, passa per un massimo tanto meno pronunciato quanto più alta è la temperatura, poi diminuisce.

10° Il coefficiente di pressione (rapporto tra l'aumento della pressione e l'aumento della temperatura) aumenta rapidamente al diminuire del volume.

11° Il coefficiente di pressione varia poco con la temperatura per un dato volume; queste piccole variazioni sembrano tendere ad annullarsi a temperature sufficientemente elevate, o anche a tutte le temperature sotto pressioni sufficienti.

Di conseguenza, a volume costante, la pressione diventerebbe proporzionale alla temperatura ridotta di una funzione costante del solo volume, crescente al diminuire di quest'ultimo e che si annulla nel caso dei gas perfetti.

12° Allo stesso grado di approssimazione della legge precedente, il coefficiente a volume costante evidentemente, per un dato volume, a essere inversamente proporzionale alla pressione.

Si noterà la tendenza che le leggi hanno di semplificarsi, all'aumentare della temperatura o della pressione, e ad assumere forme che ricordano quelle delle leggi dei gas perfetti. Nel caso delle leggi (8) e (11), ad esempio, la proporzionalità alla temperatura diventa una proporzionalità alla temperatura ridotta di una funzione costante del solo volume a pressione costante, funzione della sola pressione a volume costante e che si annulla nel caso di gas perfetti.

L'acqua fa eccezione a molte delle leggi precedenti: questa è la conseguenza dell'esistenza del massimo della densità. A parte questa anomalia, le leggi precedenti si applicano a tutti gli stati liquido e gassoso e mostrano quanto sia difficile stabilire un criterio di distinzione tra questi due stati. Tutti i risultati ottenuti dall'Amagat sono raccolti in una memoria pubblicata nel 1893, che fornisce, per i corpi studiati, più di quattromilacinquecento risultati numerici, tratti dalle curve stesse provenienti da un così gran numero di determinazioni sperimentali; Amagat ha calcolato con questi dati quasi tremilacinquecento coefficienti disposti in tabelle sistematiche per stabilire le leggi sopra indicate.

Tra i risultati numerici di Amagat, daremo solo i valori più grandi del prodotto  $pv$ ; si prende  $pv = 1$  a  $0^\circ$  e per  $p = 1 \text{ atm}$ ; la pressione  $p$  è espressa in atmosfere. Se le sostanze seguissero la legge di Mariotte, i numeri di una stessa colonna verticale sarebbero uguali e si avrebbe a  $0^\circ$ ,  $pv = 1$ ; i numeri della stessa linea orizzontale ( $p = \text{cost.}$ ) danno la variazione del volume all'aumentare della temperatura.

### 1. Aria

| $p \text{ atm}$ | $0^\circ$ | $15,7^\circ$ | $45,1^\circ$ | $99,4^\circ$ | $100,4^\circ$ |
|-----------------|-----------|--------------|--------------|--------------|---------------|
| 1000            | 1,9990    | 2,0615       | 2,1765       | 2,4150       | 2,8280        |
| 3000            | 4,3230    | 4,3980       | 4,5285       | —            | —             |

### 2. Ossigeno

| $p \text{ atm}$ | $0^\circ$ | $15,6^\circ$        | $99,5^\circ$ | $199,5^\circ$ |
|-----------------|-----------|---------------------|--------------|---------------|
| 1000            | 1,7360    | 1,8000              | 2,1510       | 2,4975        |
| 2900            | 3,7120    | 3,888<br>(3000 atm) | —            | —             |

### 3. Azoto

| $p \text{ atm}$ | 0°     | 16°    | 43,6°  | 94,45°              | 109,5°              |
|-----------------|--------|--------|--------|---------------------|---------------------|
| 1000            | 2,0700 | 2,1340 | 2,2420 | 2,4230<br>(950 atm) | 2,8376<br>(950 atm) |
| 3000            | 4,4970 | 4,5675 | 4,6890 | —                   | —                   |

### 4. Idrogeno

| $p \text{ atm}$ | 0°     | 15,4°  | 47,3°  | 99,25° | 200,25°             |
|-----------------|--------|--------|--------|--------|---------------------|
| 1000            | 1,7250 | 1,7780 | 1,8930 | 2,0930 | 2,3915<br>(900 atm) |
| 2800            | 2,8686 | —      | —      | —      | —                   |
| 2900            | —      | 2,9812 | —      | —      | —                   |
| 3000            | —      | —      | 3,1059 | —      | —                   |

### 5. Etilene

| $p \text{ atm}$ | 0°     | 30°    | 50°    | 80°    | 100°   | 137,5° | 198,5°           |
|-----------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|------------------|
| 1000            | 2,2909 | 2,3870 | 2,4565 | 2,5660 | 2,6425 | 2,7980 | 2,8140 (950 atm) |

Le isoterme di vari vapori sono state studiate da molti fisici; oltre ad Amagat, citiamo Bineau, Horstmann, Cahours, Hirn, Herwig, Wüllner e Grotrian, Schoop, Dieterici, Battelli, Wroblewski, Ramsay e Young, Rose-Innes. Variando la pressione esterna a temperatura costante, questi autori hanno osservato il volume  $v$  del vapore quando il suo stato si avvicina gradualmente alla saturazione.

Abbiamo già parlato dei lavori di Herwig e di Wüllner e Grotrian, per quanto riguarda le proprietà dei vapori saturi; si veda, per esempio, la formula di Herwig (11-21).

Dieterici studiò il vapore acqueo a 0° e trovò che segue la legge di Boyle fino al punto di saturazione, come già detto sopra.

Battelli studiò le isoterme delle seguenti sostanze:  $CS^2$ ,  $H^2O$ , etere e alcol etilico. Trovò che l'equazione di stato del vapore di queste sostanze si può scrivere:

$$\left[ p + \frac{mT^{-\mu} + nT^{-\nu}}{(v + \beta)^2} \right] (v - b) = RT \quad (13.2)$$

essendo  $m, \mu, \nu, \beta, b, R$  costanti. Esprimendo  $p$  in millimetri di colonna di mercurio e supponendo che  $v$  è il volume di un grammo della sostanza, Battelli ha ottenuto i valori numerici seguenti per queste costanti:

| Sostanza | 0°      | 30°   | 50°   | 80°       | 100°    | 137,5°             | 198,5°  |
|----------|---------|-------|-------|-----------|---------|--------------------|---------|
| $CS^2$   | 819,71  | 0,684 | 0,327 | 12868324  | 0,32021 | 95,877             | 1,9420  |
| $H^2O$   | 3430,92 | 0,742 | 1,137 | 57288567  | 0,22015 | 7711,6             | 0,12235 |
| Etere    | 832,01  | 1,098 | 0,764 | 8134004   | 0,19302 | 243,8              | 0,40101 |
| Alcool   | 1343,80 | 0,941 | 0,851 | 432449000 | 0,71373 | $14 \cdot 10^{-8}$ | 4,7151  |

Ramsay e Young, in tabelle molto dettagliate, hanno dato i valori numerici della densità di vapore  $\delta$ , rispetto all'idrogeno preso alla stessa pressione e alla stessa temperatura. Se i vapori avessero le proprietà dei gas perfetti,  $\delta$  sarebbe pari alla metà del peso molecolare e sarebbe una quantità costante. Ecco alcuni numeri caratteristici estratti da queste tabelle; la pressione  $p$  è espressa in millimetri di mercurio e  $\Delta$  indica la metà del peso molecolare.

#### 1. Etere $(C^2H^5)^2O$ ; $\Delta = 37$

| $p\text{ mm}$ | $t^\circ$ | $\delta$ | $p\text{ mm}$ | $t^\circ$ | $\delta$ |
|---------------|-----------|----------|---------------|-----------|----------|
| 900           | 50        | 38,96    | 28000         | 200       | 82,45    |
| 4800          | 100       | 44,46    | 42000         | 223       | 110,5    |

L'ultimo numero è molte volte maggiore del numero teorico  $\Delta = 37$ .

1. *Alcool metilico*  $(CH^3OH)^2$ ;  $\Delta = 16$

| $p\text{ mm}$ | $t^\circ$ | $\delta$ | $p\text{ mm}$ | $t^\circ$ | $\delta$ |
|---------------|-----------|----------|---------------|-----------|----------|
| 2000          | 100       | 16,80    | 2000          | 230       | 16,01    |
| 10000         | 150       | 19,55    | 48000         | —         | 31,60    |
| 28000         | 200       | 23,76    | 2000          | 240       | 16,00    |
| 44000         | 225       | 29,26    | 58000         | —         | 40,00    |

1. *Alcool etilico*  $(C^2H^5OH)^2$ ;  $\Delta = 23$

| $p\text{ mm}$ | $t^\circ$ | $\delta$ | $p\text{ mm}$ | $t^\circ$ | $\delta$ |
|---------------|-----------|----------|---------------|-----------|----------|
| 993           | 90        | 23,47    | 3673          | 234       | 23,03    |
| 7353          | 150       | 26,92    | 40711         | —         | 49,36    |
| 14725         | 180       | 30,33    | 3750          | 246       | 23,08    |
| 22015         | 200       | 33,68    | 44053         | —         | 41,36    |

1. *Alcool propilico normale*  $(C^2H^7OH)^2$ ;  $\Delta = 30$

| $p\text{ mm}$ | $t^\circ$ | $\delta$ | $p\text{ mm}$ | $t^\circ$ | $\delta$ |
|---------------|-----------|----------|---------------|-----------|----------|
| 2000          | 130       | 32,49    | 2000          | 260       | 30,80    |
| 4000          | 150       | 34,41    | 34000         | —         | 61,80    |
| 12000         | 200       | 39,42    | 2000          | 280       | 30,70    |
| 22000         | 230       | 48,99    | 42000         | —         | 62,40    |

5. *Acido acetico*  $C^2H^4O^2$ ;  $\Delta = 30$ . I fenomeni manifestati dall'acido acetico sono di natura complessa, perché il vapore contiene, a basse temperature, molecole la cui composizione corrisponde alla formula  $(C^2H^4O^2)^2$ , che si dissociano all'aumentare della temperatura. Diamo alcuni valori di  $\delta$  per vari valori di  $p, t$ :

| $p\text{ mm}$ | $40^\circ$ | $70^\circ$ | $100^\circ$ | $140^\circ$ | $160^\circ$ | $200^\circ$ | $240^\circ$ | $260^\circ$ | $280^\circ$ |
|---------------|------------|------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| 20            | 54,22      | 43,55      | 35,63       | 31,32       | —           | —           | —           | —           | —           |
| 100           | —          | 51,21      | 41,81       | 33,72       | 31,10       | —           | —           | —           | —           |
| 300           | —          | —          | 48,50       | 38,05       | —           | —           | —           | —           | —           |
| 1000          | —          | —          | —           | 46,81       | 41,82       | —           | —           | —           | —           |
| 2000          | —          | —          | —           | —           | 47,81       | 32,64       | 34,00       | 32,89       | 32,21       |
| 5000          | —          | —          | —           | —           | —           | 47,90       | 38,79       | 36,39       | 34,66       |
| 10000         | —          | —          | —           | —           | —           | —           | 47,60       | 42,80       | 39,10       |
| 16000         | —          | —          | —           | —           | —           | —           | —           | 53,00       | 45,45       |
| 24000         | —          | —          | —           | —           | —           | —           | —           | —           | 60,70       |

Bestelmeyer e Valentiner (1904) hanno studiato la densità dell'azoto a pressioni comprese tra 16 e 132  $cm$  di mercurio e alla temperatura dell'aria bollente (81 a  $85^\circ$  ass.). Hanno scoperto che  $pv$  è una funzione lineare della pressione  $p$  fino all'estrema vicinanza del punto di liquefazione.

Empiricamente,  $p v$  può essere rappresentato come una funzione di  $p$  e di  $T$  (temperatura assoluta) dall'equazione

$$p v = 0,27774T - (0,03202 - 0,000253T) p$$

essendo  $p$  la pressione in centimetri del mercurio e  $v$  il volume specifico dell'azoto rapportato al volume, preso come unità, che corrisponde alla temperatura del ghiaccio in fusione e alla pressione  $p = 75 \text{ cm}$ .

In questi ultimi anni, numerose e importanti ricerche sono state fatte a Leida, da Kamerlingh Onnes e dai suoi allievi Schalkwijk, Braak e Hyndmann, sulle isoterme dell'ossigeno, dell'idrogeno e dell'elio. Ci limiteremo a fornire i valori limite entro i quali sono state effettuate le misure per l'ossigeno; preso  $p v = 1$  a  $0^\circ$  e sotto  $1 \text{ atm}$ .

| $t^\circ = 20,00^\circ$ |        | $t^\circ = 16,60^\circ$ |        | $t^\circ = 0,9^\circ$ |        |
|-------------------------|--------|-------------------------|--------|-----------------------|--------|
| $p$                     | $p v$  | $p$                     | $p v$  | $p$                   | $p v$  |
| 23,713                  | 1,0549 | 36,208                  | 1,0303 | 22,401                | 0,9762 |
| 65,396                  | 1,0362 | 51,464                  | 1,0224 | 66,787                | 0,9477 |

Per l'idrogeno, le isoterme sono dapprima state misurate a Leyda da Schalkwijk. Ha trovato a  $20^\circ$

$$p v = 1,07258 + 0,0006675d + 0,00000098d^2$$

essendo  $d$  la densità ( $1 : v$ ) ed essendo  $p$  espresso in atmosfere. Una serie di ricerche dovute a Kamerlingh Onnes, Braak e Hyndmann (1901-1907) sono state pubblicate; indicheremo anche qui solo i valori limite del prodotto  $p v$  alle diverse temperature;  $p_1$  è la pressione più piccola e  $p_2$  la più grande;  $v_1$  e  $v_2$  sono i volumi corrispondenti:

|                    |           |                 |                 |                 |                 |                 |                 |
|--------------------|-----------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| $t = 20,0^\circ$   | $0^\circ$ | $-103,57^\circ$ | $-169,88^\circ$ | $-182,81^\circ$ | $-204,70^\circ$ | $-212,82^\circ$ | $-217,41^\circ$ |
| $p_1 = 47,837$     | 44,996    | 28,447          | 25,406          | 20,496          | 16,749          | 15,416          | 14,635          |
| $p_2 = 56,447$     | 53,249    | 58,368          | 48,558          | 62,889          | 61,917          | 61,434          | 58,971          |
| $p_1 v_1 = 1,1040$ | 1,0293    | 0,63261         | 0,49459         | 0,32704         | 0,24036         | 0,20644         | 0,18738         |
| $p_2 v_2 = 1,1095$ | 1,0346    | 0,64694         | 0,50232         | 0,33028         | 0,23009         | 0,18863         | 0,16422         |

Abbiamo trascurato i numeri per  $t = -164,14^\circ$  e  $t = -195,27^\circ$ .

Le isoterme dell'elio (1908) sono del massimo interesse:

|                     |                |           |                 |                 |                 |                 |                 |
|---------------------|----------------|-----------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| $t = +100,35^\circ$ | $+20,00^\circ$ | $0^\circ$ | $-103,57^\circ$ | $-182,75^\circ$ | $-216,56^\circ$ | $-252,72^\circ$ | $-258,82^\circ$ |
| $p_1 = 42,574$      | 27,539         | 26,634    | 20,580          | 13,751          | 9,564           | 53,948          | 40,012          |
| $p_2 = 66,590$      | 53,708         | 50,240    | 33,383          | 18,189          | 11,448          | 65,997          | 57,797          |
| $p_1 v_1 = 1,38725$ | 1,08664        | 1,01392   | 0,63135         | 0,33787         | 0,21132         | 0,09120         | 0,06150         |
| $p_2 v_2 = 1,39929$ | 1,009918       | 1,02521   | 0,63845         | 0,34025         | 0,21219         | 0,09867         | 0,07531         |

Per  $t = -258,82^\circ$  e  $p_1 = 40,012 \text{ atm}$ ,  $p v$  è circa 16 volte inferiore che allo stato di gas perfetto. ( $p_1 v_1 = 1$ ).

Gli scostamenti che i vapori presentano rispetto alla legge di Gay-Lussac risultano chiaramente dall'esame dei numeri della stessa linea orizzontale nelle tabelle precedenti, cioè i numeri corrispondenti a diverse temperature, ma a pressione costante. Cahours, Horstmann, Hirn, Regnault, Herwig e Amagat si sono occupati in particolare della espansione termica dei vapori. Citeremo alcuni valori trovati da Cahours per il coefficiente di dilatazione  $\alpha$  tra le temperature  $t_0$  e  $t$ :

| Tricloruro di fosforo $t^\circ = 182^\circ$ |          | Acido acetico $t^\circ = 124^\circ$ |          | Acqua $t^\circ = 107^\circ$ |          |
|---|----------|-------------------------------------|----------|-----------------------------|----------|
| $t$   | $\alpha$ | $t$                                 | $\alpha$ | $t$                         | $\alpha$ |
| 190   | 0,00501  | 130                                 | 0,00584  | 110                         | 0,00509  |
| 250   | 0,00874  | 160                                 | 0,01078  | 120                         | 0,00615  |
| 300   | 0,00403  | 200                                 | 0,00762  | 150                         | 0,00448  |
| 336   | 0,00365  | 336                                 | 0,00369  | 250                         | 0,00369  |

Hirn ha ottenuto, per il vapore acqueo, i valori seguenti di  $\alpha$  tra  $0^\circ$  e  $t^\circ$

$$\begin{array}{cccc} t^\circ = 118,5 & 162 & 200 & 246,5 \\ \alpha = 0,004187 & 0,004071 & 0,003938 & 0,003799 \end{array}$$

All'aumentare di  $t$ , il valore di  $\alpha$  si avvicina al numero 0,00366, che si riferisce a un gas perfetti. Herwig ha trovato per  $CS^2$  il valore  $\alpha = 0.0044$  a  $t = 90^\circ$  e alla pressione di 2500  $mm$ , quando il vapore è saturo.

Amagat determinò  $\alpha$  di grado in grado, per  $SO^2$  e  $CO^2$ , da  $0^\circ$  fino a  $250^\circ$ ; ottenne, tra  $0^\circ$  e  $10^\circ$ , per il primo gas  $\alpha = 0,004130$ , per il secondo  $\alpha = 0,003724$ ; a  $250^\circ$ , questi coefficienti di dilatazione sono rispettivamente 0,003685 e 0,003682, cioè quasi uguali.

La variazione della pressione  $p$  in funzione della temperatura  $t$ , a volume  $v$  costante, è stata studiata da molti autori. Così Mack ha trovato, per il vapore di etere, che tra  $100^\circ$  e  $206^\circ$  la pressione  $p$  è una funzione lineare di  $t$ , così che si può porre  $p = \alpha t + \beta$ , dove  $\alpha$  e  $\beta$  sono funzioni di  $v$ ; quando  $v$  è grande, si può porre  $\beta = 0$ .

Le miscele di vapori o di vapori con gas (ad esempio con idrogeno a temperatura non bassa) sono state studiate da Verschaffelt, Kuenen, Caubet e altri ancora. Prenderemo in considerazione alcune di queste ricerche nel seguito.

#### 4. Equazione di Van der Waals

Si è spesso cercato di esprimere l'equazione di stato di una sostanza sotto forma di variabile con una formula del tipo  $f(v, p, t) = 0$ . Le equazioni, che devono concordare così sia per lo stato gassoso che per lo stato liquido, presentano un particolare interesse; hanno una grande importanza nello studio dello stato critico, e, di conseguenza, è necessario che prima di tutto facciamo conoscere le cose più importanti tra esse. La più conosciuta è la famosa equazione di Van der Waals; abbiamo avuto più volte occasione di indicarla (Volume I) e anche di usarla. La considereremo per prima. Essa si scrive:

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT \quad (13.3)$$

con  $a, b, R$  costanti. Ricordiamo brevemente le considerazioni che portarono Van der Waals a un'equazione di stato di questa forma. Nel volume I, abbiamo stabilito l'equazione  $pv = RT$ , utilizzando la teoria cinetica dei gas, indipendentemente dal volume occupato dalle molecole e dalle forze che agiscono tra di esse. Sia  $2r$  la più piccola distanza alla quale i centri di due molecole possono avvicinarsi, in modo che  $r$  sia il raggio di una molecola (o forse della sua sfera d'azione); indichiamo con  $w$  la somma dei volumi di tutte le molecole contenute nel volume  $v$ ; lo spazio libero, ovvero il moto delle molecole, è  $v - w$ . La riduzione di questo spazio libero deve avere la conseguenza di ridurre il percorso medio delle molecole di una quantità che può essere posta pari a  $\gamma r$ . La diminuzione del percorso medio deve a sua volta portare ad un aumento del numero di collisioni delle molecole, vale a dire avere la stessa influenza di un'effettiva diminuzione di volume di una certa quantità  $b$ . Non entreremo nei dettagli della teoria che mostra che  $b$  dipende da  $\gamma$ . Van der Waals ha trovato che  $\gamma = 1/2$  e  $b = 4w$ ; O. E. Meyer ammette che  $\gamma = 2/3$

e  $b = 4\sqrt{2}w$ . Rimarremo con la prima ipotesi,  $b$  uguale a quattro volte il volume molecolare  $w$ . L'influenza della coesione tra le molecole il gas deve manifestarsi con la comparsa di forze agenti sulle molecole situate al limite del gas, verso l'interno del gas; pertanto, la pressione  $p$  osservata deve essere minore della pressione  $p_0$  esercitata da un gas perfetto. Supponiamo che  $p = p_0 + p_1$  o  $p_0 = p + p_1$ ; dobbiamo allora, nell'equazione dei gas perfetti  $p_0 v = RT$ , sostituire  $p_0$  con  $p + p_1$ . La grandezza di  $p_1$  deve essere proporzionale al prodotto della massa dello strato limite del gas per la massa del gas rimanente; queste due masse sono proporzionali alla densità, cioè al grado di compressione del gas dato, oppure inversamente proporzionali al volume  $v$  occupato da una determinata quantità di gas. Ne consegue che  $p_1$  è inversamente proporzionale a  $v^2$  e che  $p$ , nell'equazione  $p v = RT$ , deve essere sostituito dal binomio dell'equazione di Van der Waals. Le considerazioni di cui sopra sono state ripetutamente oggetto di critiche di principio, soprattutto da parte di Ssonine e Jäger. Non c'è dubbio che l'equazione di Van der Waals non esaurisca la questione; è più rigorosa dell'equazione  $p v = RT$ , ma non concorda assolutamente con la equazione vera. Secondo Van der Waals, la sua equazione deve riferirsi sia allo stato gassoso (vapore) che allo stato liquido di una sostanza; egli stesso indica che essa cessa di essere esatta, quando  $v < 2b$ , e che, in questo caso, la quantità  $b$  contenuta nell'equazione deve essere diminuita. Un confronto dell'equazione di Van der Waals con i risultati delle misure sperimentali considerate nel capitolo precedente, mostra che in generale  $a$  non è un numero costante, ma dipende dalla temperatura.

L'applicazione dell'equazione di Van der Waals allo studio della dilatazione termica dei gas è già stata considerata; ci occuperemo in seguito della sua applicazione particolarmente importante alla questione dello stato critico. Per ora parleremo di alcune conseguenze che derivano da questa equazione.

Indicheremo dapprima diverse trasformazioni che gli si possono far subire. Si ha

$$RT = R \left( \frac{1}{\alpha} + t \right) = R' (1 + \alpha t)$$

dove  $R' = R : \alpha$ . Se si sceglie come unità di volume quello del gas a  $t = 0^\circ$  e alla pressione unitaria ( $p = 1$ ), si ottiene  $(1 + \alpha)(1 - b) = R'$ . Sostituiamo  $R'$  con questa espressione e viene

$$\left( p + \frac{a}{v^2} \right) (v - b) = (1 + a)(1 - b)(1 + \alpha t) \quad (13.4)$$

È chiaro che il numero di costanti caratteristiche della sostanza non è stato così ridotto a due ( $a, b$ ); la terza è implicitamente contenuta nella grandezza  $v$ , misurata per ciascun gas con una determinata unità che sostituisce la costante  $R$  dell'equazione (3). Possiamo scrivere quest'ultima

$$p = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2} \quad (13.5)$$

$$v^3 - \left( \frac{RT}{p} + b \right) v^2 + \frac{a}{p} v - \frac{ab}{p} = 0 \quad (13.6)$$

Essendo la temperatura costante, indichiamo il membro di destra della (4) con  $C$ , e abbiamo

$$pv = C - \frac{a}{v} + \frac{ab}{v^2} + bp \quad (13.7)$$

Per  $v = cost$ , si può scrivere (5)

$$p = AT - B \quad (13.8)$$

Questa equazione mostra che se si prendono  $p, T$  come coordinate, le linee di volume costante (isometriche) sono rette, il che concorda perfettamente con i risultati di Ramsay e S. Young per

la  $CO^2$ , vapore di etere e alcuni altri vapori e quelli di Rose-Innes e S. Young per il pentano e l'isopentano, per esempio.

Si può ottenere una formula approssimata, trascurando nella (7) il termine che contiene il prodotto estremamente piccolo  $ab$ . Se  $t = 0$  o differisce poco da zero, l'espressione  $C = (1 + a)(1 - b)(1 + at)$  differisce poco dall'unità e di conseguenza, nel secondo termine del secondo membro, possiamo sostituire  $1 : v$  con  $p$ , e ciò dà

$$pv = C - (a - b)p \quad (13.9)$$

Questa equazione mostra che un gas, quando accade che  $b = a$  o la differenza di queste costanti è piccola, deve possedere le proprietà di un gas perfetto; ma viceversa, quando un gas segue le leggi di Boyle e Gay-Lussac, non ne consegue che il volume molecolare  $w$  e la coesione interna siano quasi nulli, perché può succedere che per questo gas  $a$  e  $b$  abbiano valori poco diversi.

Si ottiene un'espressione un poco più rigorosa, conservando nella (7) il terzo termine del membro di destra e sostituendo  $1 : v$  con  $p$ ; viene allora

$$pv = C - (a - b)p + abp^2 \quad (13.10)$$

La grandezza  $a$  si può determinare, per un gas assegnato, con la misura del coefficiente termico di pressione  $\alpha_p$ ; abbiamo in precedenza introdotto la formula

$$\alpha_p = \left(1 + \frac{a}{p_0 v_0^2}\right) \alpha \quad (13.11)$$

essendo  $\alpha$  il coefficiente per un gas perfetto, al quale possiamo assegnare il valore  $\alpha_p$  trovato per l'idrogeno, vale a dire  $\alpha = 0,00366$ ; conoscendo  $\alpha_p$  per un altro gas o vapore, si ottiene con questa formula il valore di  $a$ . L'equazione generale (3) fornisce quindi il valore di  $b$ , quando  $p, v, T$  sono noti. Vedremo più avanti che le osservazioni dello stato critico di una sostanza portano alla determinazione diretta di  $b$ . Il numero  $a$  deve rimanere costante per una data sostanza; tuttavia, se si calcola il valore di  $a$  per diverse temperature, per sostanze come  $CO^2$ ,  $SO^2$  e altre, troviamo che  $a$  diminuisce al crescere della temperatura. Le esperienze di Andrews sulla  $CO^2$  danno  $a = 0,00777$  a  $64^\circ$  e  $a = 0,00748$  a  $100^\circ$ ; le esperienze di Amagat danno per la  $CO^2$  i valori seguenti:  $a = 0,00824$  a  $40^\circ$ ,  $a = 0,00795$  a  $70^\circ$ ,  $a = 0,00766$  a  $100^\circ$  e  $a = 0,00742$  a  $258^\circ$ .

Guye e Friderich (1900) hanno calcolato i valori di  $a, b$  per 83 sostanze, con un metodo che presenteremo nel § 6 di questo Capitolo.

Reinganum (1905) ha mostrato che dall'equazione (5) si deduce immediatamente quanto segue:

$$a = \left(T \frac{\partial p}{\partial t} - p\right) v^2 \quad (13.12)$$

Questa equazione può essere utilizzata per determinare la quantità  $a$  e inoltre una serie di isoterme per punti diversi. La stessa grandezza dipende in modo semplice dall'energia  $U$ . Dalla prima equazione (8-61d), risulta, ponendo  $A = 1$ , cioè esprimendo l'energia in unità meccaniche, e ponendo  $1 : v = \delta$ ,

$$a = \frac{\partial U}{\partial v} v^2 = -\frac{\partial U}{\partial \delta} \quad (13.13)$$

essendo  $\delta$  la densità. Dalla seconda equazione della (8-61d) e dalla (8-58,e), si deduce che

$$\frac{\partial U}{\partial v \partial T} = \frac{\partial c_v}{\partial v} = T \frac{\partial^2 p}{\partial t^2}$$

Si ha quindi

$$\frac{\partial a}{\partial T} = T \frac{\partial^2 p}{\partial t^2} v^2 = \frac{\partial c_v}{\partial v} v^2 = -\frac{\partial c_v}{\partial \delta} \quad (13.14)$$

Si ottiene quindi per le grandezze  $a$  e  $\frac{\partial a}{\partial T}$  da espressioni molto semplici, quando si prende come variabile la densità  $\delta$ . Con l'aiuto dell'equazione (11,a), si può cercare se  $a$  è effettivamente una costante. L'equazione (11,c) mostra che  $a$ , per  $v$  (o  $\delta$ ) dato, è indipendente da  $T$ , se  $c_v$  per  $T$  dato, è indipendente da  $\delta$ . Reingaum ha applicato le formule (11,b) e (11,c) all'etere etilico (Ramsay e Young), all'acido carbonico (Amagat), all'etilene (Amagat) e all'isopentano (Young). Si riconosce che  $a$  cambia fortemente con  $v$  e ha un minimo per un dato valore di  $v$ . Si nota pure che  $a$  dipende da  $T$ . Si dimostra che si ha approssimativamente l'equazione

$$a + k \frac{\partial a}{\partial T} = C \quad (13.15)$$

essendo  $k$  e  $C$  costanti, da cui

$$a = f(v) e^{-\frac{T}{k}} + C \quad (13.16)$$

Abbiamo visto che il prodotto  $pv$ , considerato in funzione di  $p$  a temperatura costante, ha un minimo, e che il luogo di questo minimo, al variare della temperatura, è una curva di tipo parabolico. Ciò è perfettamente mostrato dall'equazione di Van der Waals, come si può vedere nella formula approssimata (10), per i gas dove si ha  $a > b$ .

Questa formula mostra che, per piccoli valori di  $p$ , il prodotto  $pv$  diminuisce, quando  $p$  aumenta; per valori molto grandi di  $p$ , l'ultimo termine diventa dominante e  $pv$  comincia ad aumentare. L'analisi teorica completa di questa questione è stata fatta da Bogaiewski; indicheremo brevemente i risultati. Se si calcola  $\frac{\partial(pv)}{\partial p}$  mediante la formula (7) e sostituiamo  $\frac{\partial v}{\partial p}$  con la sua espressione desunta dalla (5), si ottiene

$$\frac{\partial(pv)}{\partial p} = \frac{av(v-b)^2 - RbTv^3}{2a(v-b)^2 - RTv^3}$$

e questa è uguale a zero quando

$$a(v-b)^2 - RbTv^2 = 0 \quad (13.17)$$

La radice di questa equazione, che è maggiore di  $b$ , è

$$v_1 = \frac{b}{1 - \sqrt{\frac{RbT}{a}}} \quad (13.18)$$

L'equazione (13.17), attraverso la (3), si riconduce alla forma  $bpv^2 - av + 2ab = 0$ ; poniamo  $v = v_1$  e otteniamo per  $p_1$  l'espressione

$$p_1 = \frac{a(v_1 - 2b)}{bv_1^2} \quad (13.19)$$

Lo studio della derivata seconda mostra che  $v_1$  e  $p_1$  corrispondono a un minimo di  $pv = f(p)$  per un dato  $T$ ; secondo la (12, a), questo minimo può esistere solo per  $T < \frac{a}{Rb}$ . Il luogo geometrico di questo minimo, al variare di  $T$ , è una curva la cui equazione è della forma  $\psi(z, p) = 0$ , dove  $z = pv$ . Si può scrivere l'equazione di Van der Waals nel modo seguente:

$$z = RT + bp - \frac{a}{z}p + \frac{ab}{z^2}p^2$$

La condizione  $\frac{dz}{dp} = 0$  dà

$$bz^2 - az + 2abo = 0$$

è l'equazione cercata  $\psi(z, p) = 0$ . Si vede che questa curva è una parabola; il suo vertice è sull'isoterma  $T_1 = \frac{9}{16} \frac{a}{Rb}$  e ha per coordinate  $z_1 = \frac{a}{8b^2}$  e  $p_1 = \frac{a}{2b}$ .



Se si scrive l'equazione (3) nella forma

$$pv = RT + \frac{bRT}{v-b} - \frac{a}{v}$$

si vede che su ogni isoterma si trova un punto in cui è tagliato dall'isoterma ideale  $pv = RT$ . Batschinski (1906) ha chiamato questo punto *ortometrico*. Se si indica il volume ortometrico con  $v'$ , si ha

$$\frac{bRT}{v' - b} = \frac{a}{v'}$$

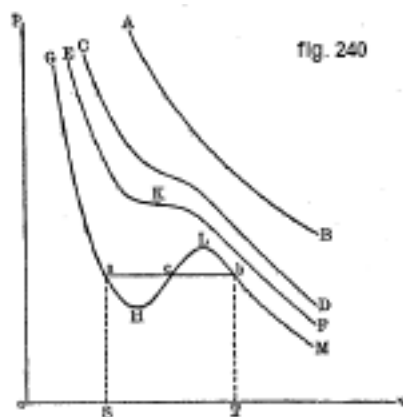
da cui

$$\frac{1}{v'} = \frac{1}{b} - \frac{RT}{a} \quad (13.20)$$

La densità ortometrica è quindi una funzione lineare della temperatura. Batschinski ha trovato mediante misure di Amagat che l'equazione (12, c) valeva per l'etere etilico; si ha

$$\frac{1}{v'} = 0,7586 - 0,000923t$$

Passiamo ora alla questione importante della forma delle isoterme  $v = f(p)$  che si ottiene con l'equazione di Van der Waals, prendendo  $v$  per ascisse,  $p$  per l'ordinata e ponendo  $T = cost$ . Per un gas perfetto, le isoterme  $pv = RT$  sono iperboli equilateri. Quando, nell'equazione di Van der Waals,  $T$  è molto grande, si può trascurare il termine in  $a$  e l'equazione delle isoterme diventa allora  $p(v-b) = RT$ ; è la stessa iperbole, spostata dalla quantità  $b$  dal lato della  $v$  crescente. Nella figura 240, AB rappresenta un'isoterma per  $T$  molto grande. L'equazione generale (6) dell'isoterma mostra che si tratta di una curva di terzo grado, per cui a dati valori di  $T$  e  $p$  corrispondono tre valori  $v_1, v_2, v_3$  del volume, di cui uno o tutti e tre devono essere reali.



Per  $T$  grande, l'isoterma assume la forma CD; una parallela all'asse delle ascisse la interseca solo in un punto; cioè tra le tre radici una sola è reale e ai valori dati di  $T$  e  $p$  corrisponde un solo volume fisicamente possibile, di conseguenza anche uno stato fisicamente possibile. Per un determinato valore di  $T$  che indicheremo con  $T = 273 + \theta$ , si ottiene l'isoterma EF, che contiene il punto K dove la tangente è parallela all'asse delle ascisse. In questo punto di inflessione,  $\frac{d^2v}{dp^2} = 0$ , e le tre radici dell'equazione (6) diventano reali e uguali. Siano  $p = \pi$ ,  $v = \varphi$  le coordinate del punto K. Le radici della (6) devono soddisfare le condizioni seguenti:

$$v_1 + v_2 + v_3 = b + \frac{RT}{p} \quad v_1v_2 + v_2v_3 + v_3v_1 = \frac{a}{p} \quad v_1v_2v_3 = \frac{ab}{p}$$

Poniamo  $v_1 + v_2 + v_3 = \varphi$ ,  $p = \pi$  e  $T = \theta + 273$ ; si ha

$$3\varphi = b + \frac{R(\theta+273)}{\pi} \quad 3\varphi^2 = \frac{a}{\pi} \quad \varphi^3 = \frac{ab}{\pi}$$

da cui si ricava facilmente

$$\varphi = 3b \quad \pi = \frac{1}{27} \frac{a}{b^2} \quad 273 + \theta = \frac{8}{27} \frac{a}{bR} \quad (13.21)$$

Si ottengono gli stessi valori, risolvendo la (6) e le due equazioni  $\frac{\partial p}{\partial v} = 0$  e  $\frac{\partial^2 p}{\partial v^2} = 0$  rispetto a  $v, p, T$ . Se si pone  $R = \alpha R' = \alpha (1 + a)(1 + b)$ , dove  $\alpha = 1/273$ , si ha

$$1 + \alpha\theta = \frac{8a}{27b(1 + a)(1 + b)} \quad (13.22)$$

Vedremo più avanti qual è il significato fisico del punto K.

Per  $t > 0$ , esiste solo una radice reale; per  $t < 0$ , le tre radici sono reali e l'isoterma ha la forma della curva GHLM. Ma, quando si costruisce un'isoterma per una tale temperatura  $t < 0$ , tramite i dati dell'esperimento, si nota quanto segue: per valori grandi di  $v$  e piccoli valori di  $p$ , la sostanza è al stato gassoso (vapore); diminuendo  $v$ , si ottiene la parte Mb della curva teorica MLHG. Al punto  $b$  inizia la liquefazione; un'ulteriore diminuzione di  $v$  avviene a una pressione costante  $p$ , cioè l'isoterma è la retta  $bca$ . Al punto  $a$ , l'intera massa della sostanza è liquefatta; lungo l'isoterma aG, che corrisponde allo stato liquido, avviene una nuova diminuzione di volume. L'isoterma fisica assume pertanto la forma GacbM. James Thomson (1871) ha per primo indicato (prima di Van der Waals) che era possibile trovare una trasformazione continua dallo stato gassoso allo stato liquido, cioè una trasformazione isoterma dove la sostanza rimarrebbe del tutto omogenea, l'isoterma dovrebbe avere la forma della curva teorica GHLM. Ma una tale trasformazione non è stata ancora realizzata; la porzione di curva HL rappresenta uno stato della sostanza, in cui ad una grande pressione corrisponde un volume più grande (per  $T = cost.$ ); un tale stato non può che essere instabile.

Maxwell e Clausius si sono proposti di determinare i due punti  $a, b$  dell'isoterma teorica, attraverso i quali deve passare la linea  $acb$ . Hanno ragionato come segue: se la trasformazione aHcLb fosse fattibile, si potrebbe realizzare un ciclo isotermico reversibile aHcLbca, per il quale si avrebbe  $\int \frac{dQ}{T} = 0$ . Ma si ha  $T = cost$ , pertanto  $\int dQ = 0$ ; ne segue che l'area limitata dal contorno aHcLbca è nulla, oppure che le aree aHca e cLbc sono uguali; le aree SacbT e SaHcLbT sono quindi uguali. Ora  $OS = s$  e  $OT = \sigma$ , essendo  $\sigma$  e  $s$ , come prima, i rispettivi volumi specifici del liquido e del vapore; si arriva così all'equazione di Maxwell-Clausius:

$$p(\sigma - s) = \int_s^\sigma p dv \quad (13.23)$$

in cui l'integrazione deve avvenire lungo l'isoterma teorica. Questa equazione è stata stabilita in un altro modo da Planck. Ora, se si porta nella (14) l'espressione di  $p$  tratta dall'equazione di Van der Waals, si ottiene

$$p(\sigma - s) = RT \log \frac{\sigma - b}{s - b} + a \left( \frac{1}{\sigma} - \frac{1}{s} \right) \quad (13.24)$$

Siccome i punti  $a(s, p)$  e  $b(\sigma, p)$  sono sull'isoterma teorica, si ha

$$\begin{cases} p &= \frac{RT}{\sigma - b} - \frac{a}{\sigma^2} \\ p &= \frac{RT}{s - b} - \frac{a}{s^2} \end{cases} \quad (13.25)$$

Essendo  $R, a, b$  noti, le tre equazioni (15) e (16), peraltro di difficile soluzione, determinano la tensione  $p$  del vapore saturo e i volumi specifici  $s$  e  $\sigma$  del liquido e del vapore saturo in funzione della temperatura. La formula (11-25, c), fornisce quindi il calore latente di vaporizzazione  $\rho$  in funzione della temperatura. Le grandezze  $p, s, \sigma, \rho$  possono quindi essere calcolate per una data temperatura  $T$ , se è nota l'equazione di stato della sostanza.

Hirsch (1899) ha utilizzato le equazioni (14) e (16) per calcolare  $a, b$  dai valori misurati di  $s$  e  $\sigma$ . Portando la (16) nella (14), effettuando l'integrazione e utilizzando la (3), si ottiene per  $b$  l'equazione trascendente:

$$(\sigma - b)(s - b) \log \frac{s - b}{\sigma - b} = \frac{2s\sigma(s - \sigma)}{s + \sigma} - (s - \sigma)b$$

le cui radici possono essere determinate con un metodo grafico noto. Il valore di  $a$  è allora

$$a = \frac{RTs^2\sigma^2}{(\sigma - b)(s - b)(s + \sigma)}$$

Per il toluene (da 200° a 270°), l'ortoxilene, il paraxilene, il metaxilene (da 190° a 270°) e per alcuni acidi organici, ha scoperto che quando la temperatura aumenta  $b$  cresce, mentre  $a$  diminuisce. I parametri dell'equazione (3) non sono quindi, in realtà, assolutamente costanti.

Parleremo, nel seguito, di alcuni tentativi fatti al fine di realizzare, in modo seppur parziale, gli stati della sostanza rappresentati dalla curva aHcLb.

La formula di Van der Waals deve, da quanto detto, riferirsi tanto allo stato gassoso quanto allo stato liquido. Tuttavia, le ricerche di Nasieshidine, Grimaldi e altri ancora hanno mostrato che l'equazione di stato di un liquido non può, in generale, essere espressa dalla formula di Van der Waals che, come abbiamo già detto, cessa di essere esatta per  $v < 2b$ . Konowaloff, trascurando il lavoro della pressione esterna nella variazione del volume del liquido, dedusse dall'equazione di Van der Waals la formula proposta da Mendéléieff per la dilatazione termica dei liquidi.

Un'equazione di stato, che collega tre variabili, rappresenta generalmente l'equazione di una certa superficie chiamata superficie termodinamica. Gibbs è stato il primo a mettere in evidenza i vantaggi offerti dalla considerazione di una tale superficie, nel caso in cui il volume  $v$ , l'energia  $\varepsilon$  e l'entropia  $\eta$  siano presi come variabili. Goldhammer ha studiato in dettaglio questa superficie per  $H^2O$ , cioè per l'acqua e il suo vapore, partendo dall'equazione di Van der Waals, in cui  $\varepsilon$  e  $\eta$  sono stati introdotti al posto di  $p$  e  $T$ . Boynton (1901) ha pubblicato uno studio simile.

Van der Waals (1890) ha generalizzato la sua formula al caso di una miscela di più gas. Ci limiteremo ad indicare che Korteweg, Blümcke, Dan, Berthelot, H. A. Lorentz, Happle, Kuenen, Verschaffelt e altri ancora hanno studiato teoricamente e sperimentalmente questa equazione generalizzata di Van der Waals; questa questione è stata particolarmente trattata in modo completo da Van der Waals (1900) nella seconda parte del suo libro *Die Konliniutät*, ecc., e in molti scritti successivi.

Mc. Crea (1907) ha cercato di applicare l'equazione di Van der Waals ai corpi solidi.

## 5. Equazioni di Clausius e formule varie

Abbiamo già ricordato che il parametro  $a$  che entra nell'equazione Van der Waals diminuisce sicuramente all'aumentare della temperatura. Clausius (1880) ha ammesso che è inversamente proporzionale alla temperatura assoluta  $T$ ; allo stesso tempo introdusse una quarta costante, sostituendo  $v$  con  $v + c$  nell'ultimo termine della formula (5). Ottenne così la sua prima equazione

$$p = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{T(v + c)^2} \quad (13.26)$$

Clausius (1881) ha reso ancora più complicata questa formula nella serie e si è fermato alla seconda equazione

$$p = \frac{RT}{v - b} - \frac{AT^{-n} - B}{T(v + c)^2} \quad (13.27)$$

che contiene cinque costanti  $R, b, A, B, c$ . Questa equazione non può essere stabilita da considerazioni teoriche e deve quindi essere considerata come una formula empirica.

Le isoterme, la cui equazione si ottiene ponendo  $T = \text{cost}$  nella (17), hanno generalmente la stessa forma delle isoterme di Van der Waals (vedi fig. 240). Per valori molto grandi di  $T$ , si ottengono iperboli  $p(v-b) = RT$ . Per valori più piccoli di  $T$ , le isoterme assumono la forma della curva CD in Figura 240. Per un certo valore  $T = \theta + 273$ , si ha un'isoterma EF, con un punto K dove  $d^2p/dv^2=0$  e dove la tangente è parallela all'asse delle ascisse. Le coordinate  $v = \varphi$  e  $p = \pi$  del punto R, nonché la temperatura  $\theta$  si determinano con lo stesso metodo impiegato in precedenza. Assumiamo, per comodità,  $v + c = V$  e  $b + c = B$ ; la prima equazione di Clausius si scrive

$$V^3 - \left(B + \frac{RT}{p}\right)V^2 + \frac{a}{pT}V - \frac{aB}{pT} = 0$$

Indicando le radici di questa equazione con  $V_1, V_2, V_3$ , si ha

$$V_1 + V_2 + V_3 = B + \frac{RT}{p} \quad V_1V_2 + V_2V_3 + V_3V_1 = \frac{a}{pT} \quad V_1V_2V_3 = \frac{aB}{pT}$$

Se si pone  $V_1 = V_2 = V_3 = \varphi + c$ ,  $T = \theta + 273$  e  $p = \pi$ , si trova facilmente

$$\begin{cases} \varphi = 3b + c \\ \pi^2 = \frac{1}{216} \frac{aR}{(b+c)^3} \\ (273 + \theta)^2 = \frac{8}{27} \frac{a}{R(b+c)} \end{cases} \quad (13.28)$$

$$\pi = \frac{R(\theta + 273)}{8(b + c)} \quad (13.29)$$

Si ottengono gli stessi valori in altro modo, facendo  $T = \theta + 273$ ,  $v = \varphi$  e  $p = \pi$  nell'equazione (17), così come nelle equazioni  $\partial p / \partial v = 0$  e  $\partial^2 p / \partial v^2 = 0$ , e risolvendo queste tre equazioni rispetto a  $\theta, \varphi, \pi$ . Se  $t < \theta$ , l'equazione (17) ha tre radici reali; l'isoterma teorica ha la forma della curva FEDCBAH (fig. 241), mentre l'isoterma fisica è FECAH. La parte FE corrisponde allo stato liquido, la retta EA alla vaporizzazione e la parte AH allo stato gassoso della sostanza. In E il volume è  $v = s$ , in A è  $v = \sigma$ . Le aree EDCE e CABC devono essere uguali e, pertanto, la (14) di Maxwell-Clausius vale anche in questo caso. Sostituiamo, sotto il segno di integrazione,  $p$  con il suo valore (17); abbiamo

$$p(\sigma - s) = RT \log \frac{\sigma - b}{s - b} - \frac{a}{T} \left( \frac{1}{s + c} - \frac{1}{\sigma + c} \right) \quad (13.30)$$

Con le due equazioni

$$p = \frac{RT}{s - b} - \frac{a}{T(s + c)^2} = \frac{RT}{\sigma - b} - \frac{a}{T(\sigma + c)^2} \quad (13.31)$$

che esprimono il fatto che i punti E e A sono sull'isoterma teorica, si ottengono tre equazioni per la determinazione di  $p$ , del volume specifico  $\sigma$  del vapore saturo e del volume specifico  $s$  del liquido; inoltre, con la (25,c) si trova pure il calore latente di vaporizzazione  $\rho$  in funzione della temperatura. Clausius e Planck hanno mostrato come le equazioni (20) e (21) si possono effettivamente risolvere.

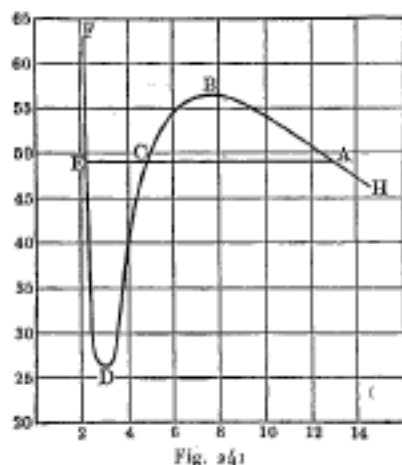


Fig. 241

Abbiamo visto che per ogni dato valore di  $T$ , il prodotto  $pv$  deve avere un minimo. Se compariamo si moltiplica la (17) per  $v$  e si eguaglia a zero la derivata rispetto a  $v$ , si ha l'equazione

$$bRT^2(v+c)^3 = a(v-c)(v-b)^2$$

la cui radice reale determina il valore del volume  $v$ , per la quale il prodotto  $pv$  è minimo sull'isoterma  $T = \text{cost.}$

È interessante dedurre, per grandi valori di  $v$ , l'equazione di Joule e Thomson dall'equazione di Clausius, fatte salve alcune semplificazioni. Se trascuriamo nella (17) le quantità  $b, c$  rispetto a  $v$  e se moltiplichiamo l'intera equazione per  $v : p$ , otteniamo

$$v = \frac{RT}{p} - \frac{a}{vpT}$$

Si può nel secondo membro, sostituire  $vp$  con  $RT$ , e viene

$$pv = RT - \frac{ap}{RT^2}$$

cioè l'equazione di Joule e Thomson.

Clausius ha ammesso che la sua prima equazione (17) può servire come equazione di stato per il gas di acido carbonico. Le osservazioni di Andrews, che saranno discusse in seguito, hanno portato Clausius ai seguenti valori delle grandezze  $R, a, b, c$  (per  $CO^2$ ), che daremo per diverse unità che non sempre sono indicate quando si citano questi numeri. Essendo il peso del gas un chilogrammo, si ha:

1. Per  $p$  in chilogrammi per metro quadrato,  $v$  in metri cubi:

$$R = 19,273 \quad b = 0,000426 \quad a = 5533 \quad c = 0,000494$$

2. Per  $p$  in atmosfere,  $v$  in  $m^3$ :

$$R = 0,001865 \quad b = 0,000426 \quad a = 0,535469 \quad c = 0,000494$$

3. Per  $p$  in atmosfere,  $v = 1$  a  $0^\circ$  e  $p = 1 \text{ atm}$ :

$$R = 0,003688 \quad b = 0,000843 \quad a = 2,0935 \quad c = 0,000977$$

L'ultimo valore di  $R$  è lo stesso per tutti i gas. Usando questi ultimi numeri, Blümcke ha calcolato una tabella che fornisce  $p$  per i vari valori di  $v$  e  $T$ . Stoliètoff vi ha riconosciuto alcuni errori e ha fornito un nuovo disegno delle isoterme teoriche della  $CO^2$  secondo Clausius. Sarrau ha calcolato, mediante gli esperimenti Amagat, le grandezze  $b, a, c$  (terzo sistema di unità) per

$H^2, Az^2, O^2, CH^4, C^2H^4, CO^2$ . Fitzgerald ha applicato la formula di Clausius agli esperimenti di Ramsay e Young ai vapori d'alcool.

Lo stesso Clausius ha applicato la sua seconda equazione ai vapori d'etere, di acqua, ecc.; ha trovato i valori numerici seguenti per le costanti (primo sistema di unità):

| Sostanza | $R$    | $b$      | $A$    | $B$       | $c$       | $n$     |
|----------|--------|----------|--------|-----------|-----------|---------|
| Etere    | 1,4318 | 0,001088 | 15,607 | 0,0044964 | 0,0006476 | 1,19233 |
| Acqua    | 47,05  | 0,000754 | 45,17  | 0,00737   | 0,001815  | 1,24    |

Manaira ha ottenuto, con le esperienze di Battelli sul vapore acqueo:  $R = 47,05$ ,  $b = 0,00084216$ ,  $A = 34,38$ ,  $B = 0,004465$ ,  $c = 0,00102134$ ,  $n = 1,24962$ .

Altre ricerche teoriche sull'equazione di Clausius sono dovute a Fitzgerald (1887) e Thiesen (1885).

Abbiamo parlato con alcuni dettagli delle equazioni di stato proposte da van der Waals e Clausius; ma, oltre a queste equazioni, ne esiste un gran numero di altre, proposte da diversi autori. Non indicheremo per quali vie si è giunti a queste equazioni, né le analizzeremo; non ci sembrerebbe però inutile darne un elenco, anche incompleto. Non citeremo, in generale, le equazioni di stato relative ai liquidi.

$$\text{Van der Waals} \quad \left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT \quad (13.32)$$

$$\text{Clausius, I} \quad \left[p + \frac{a}{T(v+c)^2}\right](v - b) = RT \quad (13.33)$$

$$\text{Clausius, II} \quad \left[p + \frac{AT^{-n}-B}{T(v+c)^2}\right](v - b) = RT \quad (13.34)$$

$$\text{Hirn, I} \quad (p + a)(v - b) = RT \quad (13.35)$$

Questa formula è stata proposta in precedenza da van der Waals.

$$\text{Hirn, II e Gustav Schmidt} \quad \left(p + \frac{a}{v^2}\right)v\psi(b, v) = RT \quad (13.36)$$

$\psi(v, b)$  è una funzione sviluppabile secondo le potenze di  $\frac{b}{v}$ .

$$\text{Moulin} \quad p + \frac{a}{v^2} = \frac{R(1+\alpha T)}{v-b} + \frac{C(1+\alpha t)}{(v-b)^2} \quad (13.37)$$

$R, a, C, \alpha$  sono costanti: per  $p = \text{cost}$ , si ha  $b : v^n = b_0 : v_0^n$ , dove  $b_0, v_0$  si riferiscono alla temperatura  $0^\circ$  e dove  $r$  ha lo stesso valore per tutte le pressioni  $p$ . Se  $t = \text{cost}$ , si ha  $b : v^n = b_1 : v_1^n$  dove  $b_1, v_1$  si riferiscono alla pressione  $p = 1 \text{ atm}$ ; ma  $n$  dipende ancora da  $t$ .

$$\text{H.A Lorentz} \quad \left(p + \frac{a}{v^2}\right)v = RT \left(1 + \frac{b}{v}\right) \quad (13.38)$$

$$\text{Reinganum} \quad p \left(v + \frac{A}{RT}\right) = RT \quad (13.39)$$

essendo  $A$  una funzione lineare di  $T$ . Un miglioramento dell'equazione di H. A. Lorentz è

$$\text{Van Laar} \quad \begin{cases} \left(p + \frac{A}{v^2}\right)v = RT \left(1 + \beta \frac{b}{v}\right) & (13-26d) \\ \beta = \frac{1 - \frac{11}{8} \frac{b}{v} + \dots}{1 - 2 \frac{b}{v} + \frac{17}{16} \frac{b^2}{v^2}} & (13-26e) \end{cases}$$

$$\text{Tumlirz} \quad pv = BT - Cp \quad (13.40)$$

$$\text{Knoblauch, Linde, Klebe} \quad pv = BT - p(1 + \alpha p) \left\{ C \left(\frac{373}{T}\right)^3 - D \right\} \quad (13.41)$$

Questa equazione è relativa al vapore acqueo.

$$\text{Amagat} \quad p(v-a) = \varphi(c) \left[ T - \frac{M(v-\alpha)}{v^m + av^{m-1}} + \dots \right] \quad (13.42)$$

$$\text{Violi} \quad \left[ p + \frac{a}{2\{v(1-b)(1-\alpha t)\}^2} \right] v(1-b) = RT \quad (13.43)$$

$$\text{Tait} \quad p(p-\beta) = RT - \frac{A}{v-\gamma} + \frac{E}{v-\alpha} \quad (13.44)$$

$$\text{Rankine, Thomson, Joule} \quad pv = RT - \frac{\alpha}{Tv} \quad (13.45)$$

$$\text{Dupré} \quad p(v+c) = RT \quad (13.46)$$

$$\text{Reye} \quad p[v - (\alpha T + \beta)] = RT \quad (13.47)$$

$$\text{Recknagel} \quad pv = RT \left[ 1 - \frac{C(1+\alpha t)}{4M_t} \right] \quad (13.48)$$

Questa equazione è relativa a  $CP^2$ ;  $M_t$  è la tensione del vapore saturo a  $t^\circ$ .

$$\text{Gouilly, Bertrand} \quad (p+a)(v+b) + cT = 0 \quad (13.49)$$

$$\text{Bertrand} \quad pv = R(T + \mu) \quad (13.50)$$

$$\text{Zeuner, Ledoux} \quad pv = BT - Cp^n \quad (13.51)$$

Le quattro equazioni seguenti sono varianti dell'equazione di Clausius:

$$\text{Sarrau} \quad p = \frac{RT}{v-b} - \frac{Ca^{-T}}{(v+c)^2} \quad (13.52)$$

$$\text{Jäger} \quad p = \frac{RT}{v-b} - \frac{Ce^{-\frac{a}{T}}}{T(v+c)^2} \quad (13.53)$$

$$\text{Battelli} \quad p = \frac{RT}{v-b} - \frac{mT^{-\mu} + nT^{-\nu}}{(v+\beta)^2} \quad (13.54)$$

$$\text{Schiller} \quad \left[ p + \frac{\lambda + \mu p}{T(v+\beta)^2} \right] (v - \gamma T) = RT \quad (13.55)$$

$$\text{Sutherland} \quad pv = RT \left( \frac{1 + \frac{k}{2}}{v - \frac{k}{2}} \right) - \frac{b}{v} \quad (13.56)$$

$$\text{Antoine} \quad \log pv = \frac{A}{B+t} \quad (13.57)$$

$$\text{Andrews} \quad v(1-pv) = A \quad (13.58)$$

In questa equazione  $A$  dipende da  $T$ ; l'equazione è relativa alla  $CO^2$ .

$$\text{Ritter} \quad pv = BT - \frac{C}{pv^n} \quad (13.59)$$

equazione relativa a  $H^2O$ .

$$\text{Guldberg} \quad pv = BT - Cp^\alpha - Dv^\beta \quad (13.60)$$

su ha qui  $\beta = \frac{\alpha}{\alpha-1}$ .

$$\text{van der Waal e H.A. Lorentz} \quad p + \frac{a}{v^2} = \frac{RT}{v} \left\{ 1 + \frac{b}{v} + \alpha_1 \left( \frac{b}{v} \right)^2 + \alpha_2 \left( \frac{b}{v} \right)^3 + \dots \right\} \quad (13.61)$$

In questa formula introdotta teoricamente  $\alpha_1, \alpha_2, \dots$  sono numeri positivi; van der Waals ha trovato  $\alpha_1 = 17/32$ . G. Jäger e Boltzmann  $\alpha_1 = 5/8$ ; Boltzmann ha ottenuto per  $\alpha_2$  il valore 0,287. Altre modifiche della (44,b) si trovano nelle cinque equazioni seguenti:

$$\text{Brinkman} \quad \left( p + \frac{a}{v^2} \right) \left( v - b + \alpha_1 \frac{b^2}{v} + \alpha_2 \frac{b^3}{v^2} \right) = RT \quad (13.62)$$

$$\text{Jäger} \quad \left(p + \frac{a}{v^2}\right) \frac{\left(v - \frac{1}{4}b\right)^3}{v^3} = RT \quad (13.63)$$

$$\text{Boltzmann} \quad \left(p + \frac{a}{v^2}\right) \left(v - \frac{1}{3}b\right) = RT \left(1 + \frac{2b}{3v} + \frac{7b^2}{24v^2}\right) \quad (13.64)$$

$$\text{Thiesen} \quad pv = RT \left(1 + \frac{T_1}{v} + \frac{T_2}{v^2} + \frac{T_3}{v^3} + \dots\right) \quad (13.65)$$

$$\text{Kamerlingh Onnes} \quad pv = RT + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \frac{D}{v^4} + \frac{E}{v^6} \quad (13.66)$$

Nelle ultime due equazioni,  $T_1, T_2, \dots, B, C, D, E$  sono funzioni di  $T$ .

$$\text{Dieterici} \quad \left(p + \frac{a}{v^3}\right) (v - b) = RT \quad (13.67)$$

$$\text{Dieterici} \quad p (v - b) = RT e^{-\frac{c}{RTv}} \quad (13.68)$$

$$\text{Van Laar} \quad pv = RT \left[1 - \frac{\beta e^{\frac{\alpha}{RT}} - \gamma}{v}\right] \quad (13.69)$$

$$\text{Starkweather} \quad p = \frac{RT}{v - b} - \frac{A}{Tv^{\frac{3}{2}}(v^{\frac{1}{2}} + \gamma)} \quad (13.70)$$

$$\text{Boltzmann e Mache} \quad \left(p + \frac{a}{v^2}\right) \left(v - b + \frac{c^2}{v^2 + d}\right) = RT \quad (13.71)$$

$$\text{Reinganum} \quad \left(p + \frac{a}{v^2}\right) (v - b)^4 = RTv^3 \quad (13.72)$$

$$\text{Reinganum} \quad \left[p + \frac{\alpha(T)}{v^2}\right] \left(v - be^{\frac{c}{T}}\right) = RT \quad (13.73)$$

dove  $\alpha(T)$  è una funzione di  $T$ .

$$\text{Rose - Innes e Young} \quad pv = RT \left\{1 + \frac{e}{v + k - gv^{-2}}\right\} - \frac{1}{v + k} \quad (13.74)$$

$$\text{Amagat} \quad \left\{p + \frac{v - [a + m(v - b) + \frac{c}{v - b}]T}{kv^{2,85} - \alpha + n\sqrt{(v - \beta)^2 + d^2}}\right\} v = RT \quad (13.75)$$

$$\text{Gödel} \quad p = \frac{RT}{v - b_0 + b_1 p} - \frac{a}{(v - \alpha)^2} \quad (13.76)$$

$$\text{Callendar} \quad p \left\{v - b + C \left(\frac{T_0}{T}\right)^n\right\} = RT \quad (13.77)$$

$T_0$  è qui circa uguale a 273 e  $n = m + \frac{1}{2}$  per un gas di atomicità  $m$ ; si ha  $n = 3, 5$  per  $H^2O$ .

$$\text{Brillouin} \quad p = \frac{A(v^2 + Bv + C)}{v^3 + av^2 + bv + c} \quad (13.78)$$

è l'equazione delle isoterme; si ha  $A = RT$ .

Altre equazioni sono state proposte anche da Lagrange, Drucker, Happel, Witkowski ( $H^2$ ), BAatschinskiTSCUINSKI (isopentano), ecc. Nell'*Enciclopedia delle scienze matematiche*, vol. V, 1, pag. 614 dell'edizione tedesca, Kamerlingh-Onnes ha scritto un articolo sull'equazione di stato. Concludiamo questo discorso parlando di due nuove memorie molto importanti.

Van der Waals applicò la teoria dei moti ciclici ai fenomeni molecolari e ottenne, per i gas biatomici, la formula

$$\frac{b - b_0}{v - b} = 1 - \left(\frac{b - b_0}{b_1 - b_0}\right)^2 \quad (13.79)$$



che mostra come la quantità  $b$  deve variare con  $v$  per una data temperatura;  $b = b_0$  è il valore limite per  $v = \infty$ , corrisponde cioè alla massima rarefazione, mentre  $b = b_1$  si riferisce alla condensazione più forte, nella quale si ha anche  $v = b_1$ . Van Laar (1904) ha verificato la formula (46) per l'idrogeno.

Abbiamo sempre preso fino ad ora, come equazione di stato di un vapore, un'equazione che lega le grandezze  $v, p, t$ . Planck (1908) ha introdotto altre variabili tra cui l'entropia  $S$ , l'energia  $E$  e il volume  $v$ . Ha chiamato l'equazione, che esprime  $S$  come funzione di  $E$  e di  $v$ , *l'equazione canonica di stato*. Per un gas monoatomico, Planck ha ottenuto l'equazione

$$S = kN \log v + \frac{3}{2}kN \log \left( E + \frac{\alpha N}{v} \right) - \frac{kv}{\beta} \left( 1 - \frac{\beta}{v} \right) \log \left( 1 - \frac{\beta}{v} \right) + C \quad (13.80)$$

$N$  è il numero di molecole nel volume  $v$ ;  $k$  è la costante universale

$$k = 1,346 \cdot 10^{-16} \frac{erg}{grado} \quad (13.81)$$

definita dall'equazione

$$S = k \log W + cost$$

essendo  $W$  la probabilità dello stato gassoso dato. Per un grammo-atomo, si ha  $kN = R = 8,31 \cdot 10^7$ , costante dei gas;  $\beta$  è uguale a otto volte il volume di una sfera atomica e si ha quindi

$$\beta = 2b \quad (13.82)$$

dove  $b$  è la costante della (22) di Van der Waals;  $\alpha$  e  $C$  sono costanti. Introducendo  $p$  e  $t$ , Planck ottenne, mediante la (47), l'equazione

$$p = -\frac{RT}{\beta} \log \left( 1 - \frac{\beta}{v} \right) - \frac{\alpha}{v^2} \quad (13.83)$$

È interessante avvicinare questa equazione a quella di Van der Waals:

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \quad (13.84)$$

Se si pone  $\beta = 2b$ , si ha

$$-\frac{1}{\beta} \log \left( 1 - \frac{\beta}{v} \right) = -\frac{1}{2b} \log \left( 1 - \frac{2b}{v} \right) = v \left( 1 + \frac{b}{v} + \frac{4}{3} \frac{b^2}{v^2} + \dots \right) \quad (13.85)$$

al contrario

$$\frac{1}{v-b} = v \left( 1 + \frac{b}{v} + \frac{b^2}{v^2} + \dots \right) \quad (13.86)$$

L'equazione di Planck differisce quindi molto poco da quella di Van der Waals, anche se si considerano i termini di secondo grado. Un nuovo studio della dipendenza tra l'equazione di stato ordinaria e l'equazione di stato canonica è stato pubblicato da Wassmuth (1909).

## 6. Temperatura critica e stato critico

Abbiamo avuto più volte occasione di parlare della temperatura critica, che indicheremo con la lettera  $\theta$ . Ne abbiamo parlato per la prima volta nel volume 1 e spesso ancora in questo stesso volume. L'abbiamo definita nel modo seguente: a qualsiasi temperatura  $t > \theta$ , la sostanza si trova solo allo stato gassoso; non può passare allo stato liquido, per quanto grande sia la

pressione. Presentiamo ora con tutti i dettagli necessari la ricerca sperimentale e teorica relativa a questa particolare temperatura.

Separeremo le nozioni un tempo accettate da quelle oggi più generalmente adottate sulla natura dello stato critico. Studieremo solo nel prossimo paragrafo le idee particolari di alcuni autori (De Heen, Galitzine, I. Traube, ecc.).

Quando  $t < 0$ , il volume  $v$  diventa, in una compressione isoterma, uguale a  $\sigma$ , per una certa pressione  $p = P$ , cioè il vapore diviene saturo. Se continuiamo a diminuire il volume, la pressione  $P$  rimane costante e, contemporaneamente, parte della sostanza passa allo stato liquido. Quando il volume diventa  $v = s$ , abbiamo solo liquido. Maggiore è  $t$ , maggiore è la pressione  $P$ , e più il volume  $\sigma$  del vapore saturo è ridotto; il volume  $s$  aumenta contemporaneamente a  $t$ , nonostante l'aumento della pressione. La differenza  $\sigma - s$ , o ancora la parte rettilinea dell'isoterma fisica  $p = f(v)$ , che rappresenta il passaggio graduale di tutta la massa della sostanza dallo stato gassoso allo stato liquido, diminuisce quindi all'aumentare di  $t$ . Quando  $t$  si avvicina a  $\theta$ , la differenza  $\sigma - s$  tende a zero; in altre parole, i volumi  $\sigma$  e  $s$  tendono verso un valore limite comune, che indicheremo con  $\varphi$ ; contemporaneamente la pressione  $P$  tende verso un determinato valore  $\pi$ . Sull'isoterma  $p = f(v)$  che corrisponde al valore  $T = \theta + 273$  esiste dunque un punto particolare, le cui coordinate sono  $v = \varphi$  e  $p = \pi$ ; questo punto rappresenta uno stato della sostanza, in cui lo stato liquido e quello gassoso si confondono in qualche modo, i volumi  $\sigma$  e  $s$  diventano quindi identici. Per una caduta di temperatura molto piccola, lo stato gassoso e lo stato liquido della sostanza diventano già separatamente possibili. Lo stato particolare, determinato dai valori  $t = 0$ ,  $v = \varphi$ ,  $p = \pi$ , è detto stato critico della sostanza;  $\varphi$  è il volume critico,  $\pi$  la pressione critica. Quando la sostanza è alla temperatura critica  $\theta$ , ciò non significa necessariamente che sia nello stato critico; quest'ultimo è caratterizzato da un volume  $\varphi$  ben definito, e da una pressione  $\pi$  corrispondente alla temperatura  $\theta$  e al volume  $\varphi$ . Da quanto detto segue ovviamente che la pressione critica  $\pi$  è la pressione massima alla quale si può trovare il vapore saturo.

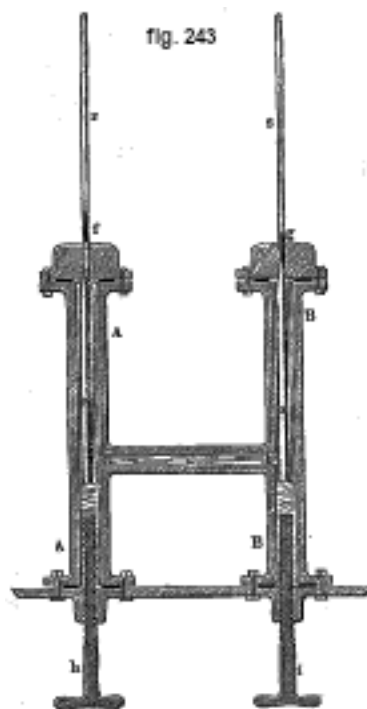


Figura 13.1:

Diamo anzitutto alcune indicazioni storiche sulla scoperta dello stato critico. Le prime ricerche si devono a Cagniard de la Tour (1822). Egli scaldò il liquido in un tubo di vetro chiuso alla lampada; il liquido originariamente occupava metà del tubo, mentre l'altra metà conteneva solo il vapore di questo liquido. Notò che a una certa temperatura  $t$  il liquido scompariva trasformandosi completamente in vapore. Impiegò per determinare la pressione del vapore  $p$  regnante in questo istante nel tubo, lo strumento rappresentato dalla figura 242. Il tubo AB contiene il liquido studiato; il tubo BCD e parte del tubo DE sono riempiti di mercurio, al di sopra del quale c'è aria, in modo che il tubo DE chiuso all'estremità superiore funge da manometro. Riscaldando l'intero strumento, è stato possibile determinare la temperatura  $t$  e la pressione  $p$ . Cagniard de la Tour trovò  $t = 175^\circ$ ,  $p = 38 \text{ atm}$  per l'etere,  $t = 254^\circ$ ,  $p = 71 \text{ atm}$  per il solfuro di carbonio,  $t = 248^\circ$ ,  $p = 119 \text{ atm}$  per l'alcool e  $t = 362^\circ$  per l'acqua, Drion (1859) fece determinazioni simili per il cloruro di etile  $C^2H^5Cl$  ( $t = 184^\circ$ ), l'anidride solforosa  $SO^2$  ( $t = 157^\circ$ ) e l'etere  $C^4H^{10}O$  ( $t = 190,5^\circ$ ). Tirlorier aveva già mostrato in precedenza che la  $CO^2$  liquida si dilata, quando la si scalda da  $0^\circ$  a  $30^\circ$ , quattro volte più del gas tra gli stessi limiti di

temperatura. L'importanza degli esperimenti di Cagniard de la Tour fu sottolineata per la prima volta da Faraday (1848) e da MEendélieff (1860), che chiamò la temperatura alla quale il liquido scompare punto di ebollizione assoluto. Ma il vero significato del fenomeno scoperto da Cagniard de la Tour fu evidenziato soprattutto dai famosi esperimenti di Andrews (1869) sull'anidride carbonica. Lo strumento impiegato da Andrews è mostrato in Fig.243. È costituito

da tubi di rame AA e BB a parete spessa, comunicanti tra loro mediante il tubo *ab*; tutti e tre i tubi erano pieni d'acqua.



Tubi di vetro *rr*, *ss*, chiusi all'estremità superiore e allargati in basso, erano introdotti nei tubi AA e BB; il tubo *rr* conteneva nella parte superiore il gas studiato, il tubo *ss* dell'aria. Le colonne di mercurio *f*, *g* separavano i gas dall'acqua. Le viti *h*, *h* permettevano di comprimere l'acqua che saliva nei tubi *r* e *s*. Il tubo *s* serviva da manometro, per la misura della pressione uniforme che si stabiliva nello strumento. I tubi *r*, *s* sono stati accuratamente calibrati in modo che il volume *v* occupato dalla sostanza nel tubo *s* potesse essere sempre misurato accuratamente. Riscaldando l'intero dispositivo a una determinata temperatura *t*, che è stata mantenuta costante, Andrews modificò poco alla volta la pressione *p*, per far variare il volume *v* della sostanza nel tubo *s*. Misurando *p* e *v*, Andrews ha potuto costruire le isoterme corrispondenti alle diverse temperature  $t = 13,1^\circ$ ,  $21,5^\circ$ ,  $31,1^\circ$ ,  $32,5^\circ$ ,  $35,5^\circ$ ,  $48,1^\circ$ . Le isoterme della  $CO^2$  ottenute da Andrews sono mostrate in fig. 244, dove si sono pure indicate con linee tratteggiate le isoterme dell'aria (iperboli equilateri). L'isoterma  $48,1^\circ$ , richiama per il suo andamento generale le isoterme dell'aria. Quando *t* diminuisce, il carattere delle isoterme cambia a poco a poco; per  $t = 13,1^\circ$  e  $t = 21,5^\circ$ , le isoterme dell'acido carbonico contengono segmenti rettilinei, corrispondenti, come detto in precedenza, al periodo dove vi è passaggio graduale della sostanza dallo stato gassoso a quello liquido. Il punto di questa isoterma verso il quale tendono le estremità della parte rettilinea di una qualsiasi isoterma, quando *t* tende verso  $\theta$ , determina la pressione critica  $\pi$  e il volume critico  $\varphi$ , e, in generale, lo stato critico della sostanza. La temperatura critica può essere utilizzata per distinguere tra un gas e un vapore. Quando la temperatura *t* di una sostanza è superiore alla temperatura critica  $\theta$ , la si può chiamare gas (per quanto alta sia la pressione, questo gas non può poi liquefarsi); al contrario, quando la temperatura è inferiore a  $\theta$ , la sostanza può essere chiamata vapore.

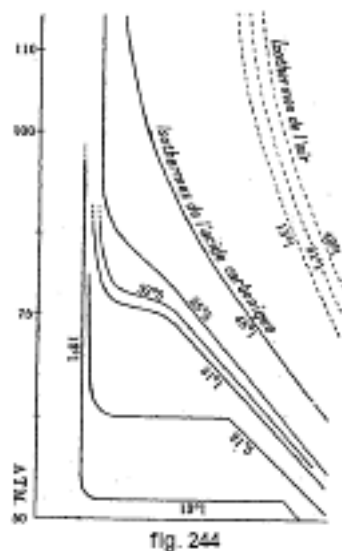


fig. 244

Le isoterme Andrews sono rappresentate anche in figura 245: l'isoterma EKF corrisponde alla temperatura critica  $\theta$ ; per  $t < \theta$  si hanno isoterme della forma GabM, la cui parte rettilinea  $ab$  corrisponde al passaggio dallo stato liquido allo stato gassoso e viceversa. Le estremità delle parti rettilinee in queste ultime isoterme sono su una curva AKB, il cui ramo AK determina i valori che assume il volume  $s$  del liquido, il ramo KB i valori che assume il volume  $\sigma$  del vapore saturo. La curva AKB e l'isoterma EKF hanno la stessa tangente nel punto K; questa tangente, essendo il limite della corda  $ab$ , è parallela all'asse delle ascisse. Ne segue che le coordinate  $\theta$ ,  $v = \varphi$ ,  $p = \pi$  del punto K, che definiscono lo stato critico, devono soddisfare le equazioni

$$f(p, v, t) = 0 \quad \frac{\partial f}{\partial v} = 0 \quad \frac{\partial^2 f}{\partial v^2} = 0 \quad (13.87)$$

essendo  $f(p, v, t) = 0$  l'equazione di stato della sostanza. Si ha inoltre nel punto K

$$\sigma - s = 0 \quad (13.88)$$

È importante notare che, per una temperatura  $t$  leggermente superiore inferiore a  $\theta$ , in modo che  $\theta - t$  sia una quantità piccola, otteniamo già una notevole differenza tra  $\sigma$  e  $s$ . Si può prendere  $\theta = 31^\circ$  per la  $CO_2$ . A  $t = 30^\circ$ , si ha  $s = 0,003714$ ,  $\sigma = 0,005513$ ; se ne deduce  $\sigma : s = 1,485$  e si vede che  $\sigma$  è quasi una volta e mezza maggiore di  $s$ . Torneremo più avanti su questo fatto, che è stato sottolineato da Stoliétoff.

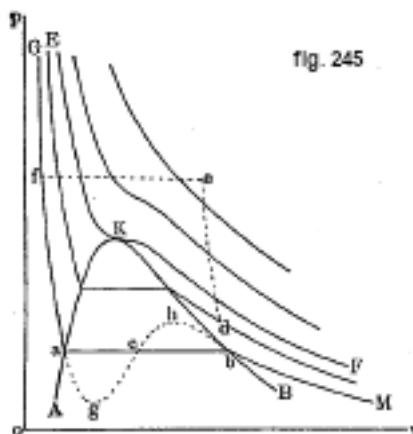
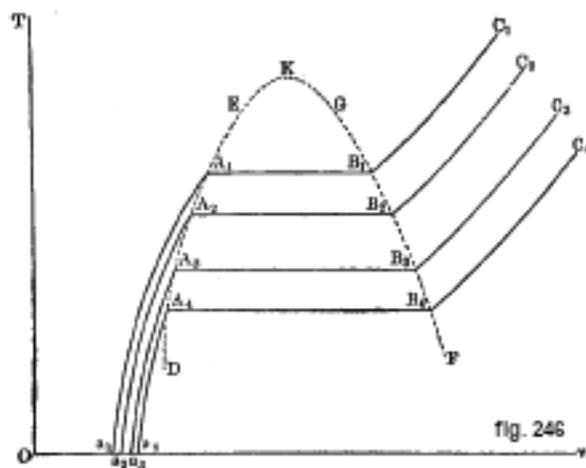


fig. 245

Il concetto di stato critico dovuto ad Andrewa mostra che non esiste una netta delimitazione tra lo stato liquido e lo stato gassoso, perché si può passare dall'uno all'altro stato in modo tale che

tutta la massa della sostanza rimanga costantemente omogenea e sia però all'inizio sicuramente gassosa e alla fine sicuramente liquida. Si può effettuare tale continua trasformazione dello stato gassoso in stato liquido, facendo passare il gas attraverso una serie di stati rappresentati da una curva, la cui origine e fine sono ad esempio in  $d$  e  $f$  (fig. 245) e che è descritto sopra il punto  $K$ , senza penetrare nella parte del piano delimitata dalla curva  $AKB$ , cioè nella parte dove lo stato della sostanza è eterogeneo. Riscaldiamo un gas (o un vapore) certamente omogeneo (in  $d$ ), a volume costante fino a una temperatura superiore a  $\theta$  (retta  $de$ ) e poi raffreddiamolo a pressione costante fino a che il suo volume diventi inferiore al volume critico  $\varphi$  (retta  $ef$ ); infine abbiamo al punto  $f$  un liquido sicuramente omogeneo. Non possiamo cogliere qui, con nessun metodo di osservazione, il momento in cui vi è una transizione da uno stato all'altro. Quindi non è nemmeno possibile, seguendo questo percorso  $def$ , stabilire un limite tra lo stato liquido e lo stato gassoso. Thiesen ha quindi proposto di considerare una sostanza allo stato liquido o allo stato gassoso, a seconda che la sua densità sia maggiore o minore della densità allo stato critico. Ma, con una tale definizione, non si può più dire che un gas a temperatura superiore alla temperatura critica non possa essere liquefatto. Il gas di anidride carbonica a  $35^\circ$  e a  $3000\text{ atm}$  dovrebbe già essere considerato come un liquido. La retta passante per  $K$ , parallela all'asse delle ordinate e diretta verso l'alto, formerebbe la separazione tra lo stato liquido (a sinistra) e lo stato gassoso (a destra), e ciò sarebbe estremamente scomodo.

Quando il volume  $v$  e la temperatura  $T$  sono presi come variabili indipendenti, le curve di pressione costante (isobare) hanno la forma  $C_1B_1A_1a_1$ ,  $C_2B_2A_2a_2$  (fig. 246). I rami  $C_1B_1$ ,  $C_2B_2$ , ecc. si riferiscono al vapore, le isobare isoterme  $B_1A_1$ ,  $B_2A_2$ , ecc. al liquido. Le due curve limite  $DE$  e  $FG$  si ricongiungono in un punto  $K$ , la cui ordinata è uguale alla temperatura critica  $\theta$  e l'ascissa al volume critico  $\varphi$ ; l'isobara  $p = \pi$  possiede in  $K$  la stessa tangente della curva limite, parallela all'asse delle ascisse.



Abbiamo definito lo stato critico per le condizioni teoriche (48) e (48,a); ma sono state date ancora altre definizioni. Ne prenderemo in considerazione alcune.

Avenarius (1870) partiva dall'ipotesi teorica che alla temperatura critica il calore latente interno di vaporizzazione  $\rho_i$  dovesse essere nullo. A questo risultato siamo portati introducendo la condizione (48,a) nell'espressione

$$\rho = AT(\sigma - s) \frac{\partial p}{\partial t}$$

del calore latente totale di vaporizzazione; per  $\sigma - s = 0$ , si ha

$$\rho = 0$$

Alla temperatura critica  $\theta$ , il calore latente totale di vaporizzazione è zero. La quantità di calore  $\rho_c = Ap(\sigma - s) = 0$  viene spesa in lavoro esterno nella vaporizzazione; ora si ha  $\rho_i = \rho - \rho_c$  e ne consegue che alla temperatura critica si ha  $\rho = \rho_c = \rho_i = 0$ . Questo risultato della teoria fu confermato da Mathias (1890); misurò il calore latente totale di vaporizzazione  $\rho$  della  $CO^2$  liquida e dell' $Az^2O$  liquido, in un calorimetro ad acqua, la cui temperatura era mantenuta costante, aggiungendo poco a poco acido solforico, che sprigionava una quantità di calore preventivamente accuratamente misurata. Qui diamo alcuni dei suoi numeri per la  $CO^2$ :

|                |       |       |       |       |       |       |       |
|----------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $t = 0^\circ$  | 7,25  | 13,69 | 16,45 | 22,4  | 28,13 | 30,59 | 30,82 |
| $\rho = 56,25$ | 50,26 | 42,02 | 39,92 | 31,80 | 19,35 | 7,26  | 3,72  |

Mathias ha introdotto la formula empirica

$$\rho^2 = 118,485(31 - t) - 0,4707(31 - t)^2$$

secondo la quale  $\rho = 0$  per  $t = \theta = 31^\circ$ . Ha ottenuto per  $Az^2O$ :

|                |       |       |      |       |
|----------------|-------|-------|------|-------|
| $t = 5,27$     | 10,00 | 18,5  | 26,2 | 31,47 |
| $\rho = 54,45$ | 52,3  | 43,65 | 29,6 | 20,9  |

$$\rho^2 = 131,75(36,4 - t) - 0,924(36,4 - t)^2$$

Mathias ha riconosciuto che la curva  $\rho = f(t)$  incontra l'asse delle ascisse ad angolo retto per  $t = \theta$ , vale a dire che  $d\rho/dt = \infty$ . Bakker (1897) ha mostrato che tale risultato è previsto dalla teoria.

Mathias ha studiato anche i calori specifici  $C$  e  $c$  del liquido e del vapore saturo a temperature vicine alla temperatura critica  $\theta$ . Ha trovato, per  $SO^2$ , che, in prossimità di  $t = \theta$ , il calore specifico  $C$  del liquido aumenta con la temperatura e tende manifestamente per  $t = \theta$  verso un valore infinito positivo. Ha ottenuto, per il calore specifico  $c$  di vapore saturo, nell'intorno di  $t = \theta$ , valori negativi che, per  $t = \theta$ , tendono verso l'infinito negativo. Abbiamo visto che, per temperature lontane da quella critica,  $c$  può essere sia positivo che negativo, ma comunque cresce con la temperatura. Il risultato ottenuto da Mathias mostra che  $c$  deve a una certa temperatura raggiungere un massimo. Per  $SO^2$ , si ha  $c < 0$  alle basse temperature; a  $116^\circ$ ,  $c = 0$ ; sopra diventa positivo, raggiunge un massimo, poi decresce, ridiventa nullo a  $132,5^\circ$  e tende verso  $-\infty$  per  $\theta = 156^\circ$ . Monnory (1906) ha stabilito teoricamente che  $c$  è negativo vicino al punto critico e deve tendere verso  $-\infty$ . Per l'acqua il massimo di  $c$  non sarebbe maggiore di  $-0,30$  e corrisponderebbe alla temperatura  $t = 300^\circ$  circa.

Abbiamo definito la temperatura critica  $\theta$  dapprima con la condizione  $\sigma - s = 0$ , poi con  $\rho = 0$ . Dal 1835 Frankenheim e successivamente Mendéléieff hanno dato una terza definizione. Quando Frankenheim scoprì che l'altezza di risalita di un liquido in un tubo capillare e di conseguenza la sua costante capillare  $a^2$  diminuiscono all'aumentare della temperatura, avanzò l'idea della probabile esistenza di una temperatura alla quale  $a^2 = 0$  e dove il liquido cessa di esistere, analogamente a quanto aveva osservato Cagniard de la Tour. Mendéléieff è stato il primo a specificare che la costante capillare  $a^2$  deve essere nulla alla temperatura critica  $\theta$ . Questa opinione è stata pienamente confermata, ad esempio per quanto riguarda l'etere solforico, per il quale Brunner ha trovato  $a^2 = 5,3536 - 0,028202t$ . Per  $t = 190,5^\circ$ , si ha  $a^2 = 0$ ; questa temperatura è molto vicina alla temperatura critica  $\theta = 190,0^\circ$  ottenuta da Zaiontschewski. Wolf e Drion hanno verificato, sperimentalmente, che, vicino a questa temperatura, l'altezza di risalita dell'etere in un tubo capillare diventa nulla. Ostwald ha indicato altri sette liquidi, per i quali si osserva un'analoga concordanza tra le  $\theta$  così calcolate e quelle osservate. Verschaffelt ha

studiato l'altezza di risalita  $h$  di  $CO^2$  liquida e  $Az^2O$  liquida in un tubo capillare; per la  $CO^2$  si ottiene  $h = 0$ , in prossimità della temperatura critica ( $31^\circ$ ).

Nello studio dello stato liquido, abbiamo introdotto nel volume I la formula (5-44) di Ramsay e Shields:

$$\alpha (Mv)^{\frac{2}{3}} = k (\tau - d)$$

dove  $\alpha$  è la tensione superficiale in  $\text{dyne/cm}$ ,  $M$  il peso molecolare,  $\tau = \theta - t$ ,  $v$  il volume specifico,  $k$  una costante che è circa uguale a 2, 12 per la maggior parte dei liquidi, e infine  $d$  circa uguale a 6. Per alcune sostanze,  $k$  possiede valori di piccolezza anomali, ad esempio per l'acetone ( $k = 1,818$ ), l'acido propionico ( $k = 1,44$ ),  $Hi, HBr, H^2S, H^2P, HCl$ . Scriviamo l'equazione precedente nella forma

$$\alpha (Mv)^{\frac{2}{3}} = k (\theta - t - 6) \quad (13.89)$$

Quando i valori di  $\alpha$  e  $v$  sono noti per due temperature  $t$ , l'equazione (48,b) fornisce il valore di  $k$  e quello della temperatura critica  $\theta$ . La formula (48,b) è valida solo per i liquidi non associati, la cui molecola ha una formula chimica semplice, non ripetuta più volte. Per un liquido *associato*, come ad esempio l'acqua, la cui molecola non è  $H^2O$ , ma  $(H^2O)^n$ , l'equazione (48,b) non è più adatta, cioè  $k$  non è più una costante o  $\alpha (Mv)^{2/3}$  una funzione lineare della temperatura. Livingston e Morgan (1909) hanno posto, per tali liquidi,

$$\alpha (Mv)^{\frac{2}{3}} = A + Bt + Ct^2 \quad (13.90)$$

essendo  $A$  il valore del membro di sinistra per  $t = 0^\circ$ . Risulta dalla (48,b) che

$$\frac{\partial [\alpha (Mv)^{\frac{2}{3}}]}{\partial t} = -k = \text{cost}$$

e dalla (48,d) che

$$\frac{\partial [\alpha (Mv)^{\frac{2}{3}}]}{\partial t} = B + 2Ct \quad (13.91)$$

cioè una funzione lineare di  $t$ . Quando si sono determinate sperimentalmente le costanti  $A, B, C$ , si può calcolare  $\theta$  dalla condizione

$$A + Bt + Ct^2 = 0 \quad (13.92)$$

dove si deve porre  $t = \theta - 6$ . Livingston e Morgan pensano che alla temperatura  $t = -(\theta - 6)$  si deve avere

$$B + 2Ct = 0$$

Il valore medio di  $\theta$  ottenuto dalle (48,e) e (48,f) deve essere più vicino al vero. Ciò si trova confermato per una serie di liquidi. Per l'alcool metilico, si ha  $A = 282,66$ ,  $B = -0,7726$ ,  $C = -0,0016864$ ; l'equazione (48,e) dà  $\theta = 246,1^\circ$  e l'equazione (48,f)  $\theta = 235,1^\circ$ ; il valore medio è  $240,6^\circ$ , quando si è trovato sperimentalmente  $\theta = 240^\circ$ . Quando le misure si riferiscono a temperature ben al di sotto di  $\theta$ , la (48,f) deve fornire risultati molto sicuri; è così, ad esempio per l'acqua; la (48,f) dà  $\theta = 361^\circ$  mentre le esperienze dirette hanno dato i valori  $358,1^\circ, 364,3^\circ, 365^\circ$ .

Abbiamo incontrato nel volume I (attrito interno dei liquidi) una quarta caratteristica dello stallo critico. Abbiamo visto che Grätz (1888) ha stabilito, per il coefficiente di attrito  $\eta$  di liquidi puri, in funzione della temperatura  $t$ , l'espressione

$$\eta = A \frac{t_0 - t}{t - t_1}$$

essendo  $A$  e  $t_1$  numeri costanti e  $t_0$  la temperatura critica. La temperatura critica è quindi quella alla quale l'attrito interno del liquido scompare, o almeno assume il valore relativamente piccolo, che corrisponde al vapore.

È facile dimostrare che l'equazione (47)  $\sigma - s = 0$  porta alla seguente proposizione:

*Nello stato critico, le entropie  $S$ , le energie libere  $F$ , le energie interne  $U$  e i calori specifici del liquido e del vapore saturo diventano rispettivamente uguali.*

Parleremo in seguito di alcuni singolari fenomeni osservati in prossimità dello stato critico di miscele e soluzioni. Ci occuperemo ora delle ricerche teoriche basate sull'equazione di stato di una sostanza.

Quando confrontiamo le conseguenze dedotte dalle equazioni di Van der Waals e Clausius ai §§ 4 e 5 con i risultati degli esperimenti di Andrews, in particolare la figura 240, con la figura 245, vediamo che le isoterme teoriche di Van der Waals e Clausius hanno una forma che concorda perfettamente con quella delle isoterme fisiche di Andrews, per  $t > 0$  o  $t = \theta$ . Per  $t < 0$ , le isoterme teoriche differiscono dalle isoterme fisiche, nel dominio limitato dalla curva AKB (fig. 245); in questo dominio, le isoterme fisiche sono rettilinee e le isoterme teoriche hanno, invece, la forma rappresentata in figura 245 dalla linea tratteggiata  $agchb$ . Abbiamo ricordato che J. Thomson aveva indicato, prima di Van der Waals, che un passaggio isothermico continuo del vapore allo stato liquido, se fosse realizzabile, dovrebbe avvenire lungo una curva come  $bhcga$ . L'isoterma EKF della figura 240 corrisponde alla temperatura critica, il punto K allo stato critico, poiché le coordinate di questo punto sono state determinate dalla condizione che le radici  $v_1, v_2, v_3$  dell'equazione  $v = f(p)$  sono uguali, o che cioè  $\theta, \varphi, \pi$  sono stati ottenuti risolvendo le tre equazioni  $f(p, v, t) = 0$ ,  $\partial p / \partial v = 0$ ,  $\partial^2 p / \partial v^2 = 0$ ; ora queste condizioni determinano precisamente la temperatura critica  $\theta$ , il volume critico  $\varphi$  e la pressione critica  $\pi$ .

Da ciò, le grandezze (13) e (19) determinano lo stato critico di una sostanza. Se si considera l'equazione di van der Waals

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT \quad (13.93)$$

si ha

$$273 + \theta = \frac{8}{27} \frac{a}{bR} \quad \varphi = 3b \quad \pi = \frac{1}{27} \frac{a}{b^2} \quad (13.94)$$

Se si considera al contrario la prima equazione di Clausius

$$\left[p + \frac{a}{T(v+c)^2}\right](v - b) = RT \quad (13.95)$$

si ha

$$273 + \theta = \sqrt{\frac{8}{27} \frac{a}{R(b+c)}} \quad \varphi = 3b + 2c \quad \pi = \sqrt{\frac{1}{216} \frac{aR}{(b+c)^2}} \quad (13.96)$$

Le formule (49, a) e (51) possono essere utilizzate per il calcolo dei valori critici, quando l'equazione di stato, cioè i parametri  $a, b, R$ , o  $a, b, c, R$ , sono noti.

Abbiamo presentato una lunga serie di altre equazioni di stato. Molto spesso, gli autori di queste formule hanno stabilito come calcolare le grandezze  $\theta, \varphi, \pi$  utilizzando i parametri.

Van der Waals ha trovato per la  $CO_2$ , esprimendo  $p$  in atmosfere e ponendo  $v = 1$  a  $0^\circ$  e  $p = 1 atm$ , le costanti  $a = 0,00874$  e  $b = 0,0023$ . Questi numeri danno, mediante le formule (49,a),  $\theta = 32,5^\circ$ ,  $\varphi = 0,0069$  e  $\pi = 61 atm$ , mentre Andrews ha ottenuto sperimentalmente  $\theta = 30,9^\circ$ ,  $\varphi = 0,0066$  e  $\pi = 70 atm$ . Se si ricorda che Van der Waals ha determinato le costanti  $a, b$  con osservazioni sulla comprimibilità di  $CO_2$ , si deve riconoscere che una tale concordanza è del tutto soddisfacente e alquanto significativa. Abbiamo detto che la grandezza  $b$  è deducibile da osservazioni sullo stato critico della sostanza. Infatti, le formule (49,a) consentono di calcolare,  $a, b$ , quando la temperatura critica  $\theta$  e la pressione critica  $\pi$  sono note. Lo stesso Van der Waals utilizzò le misure di  $\theta$  e  $\pi$  per  $Az^2O$  ottenute da Janssen e le sue misure di  $\theta, \pi$  per  $C^2H^4$ , nel calcolo delle costanti  $a, b$  relative a queste due sostanze. Guye e Friederich (1900) hanno



seguito la stessa strada nel calcolo delle costanti  $a, b$  per 83 sostanze. Indichiamo la temperatura critica assoluta con  $T_c = 273 + \theta$ ; le tre equazioni (49,a) danno per  $b$ , dopo aver eliminato  $a$  e  $\varphi$ , l'equazione di terzo grado:

$$b^3 - b^2 + \frac{2184\pi + T_c}{27\pi T_c} b - \frac{1}{27\pi} = 0 \quad (13.97)$$

Questa equazione fornisce la grandezza  $b$ , e si ottiene poi  $a$  dalla formula

$$a = 27\pi b^2 \quad (13.98)$$

Guye e Friederich hanno utilizzato un metodo un po' noioso per calcolare  $b$  mediante la (51,a). Haentzchel (1905) ha mostrato che per  $b$  molto piccoli (idrogeno), i primi due termini della (51,a) possono essere trascurati. So ottiene in tutti i casi un valore approssimato sufficiente, utilizzando la formula

$$b = \frac{1 - n\sigma}{1 + n\sigma + \tau} \quad (13.99)$$

dove  $\sigma = 1 : 27\pi$ ,  $\tau = 2184\pi : T_c$  e dove  $n$  è un numero intero dato approssimativamente dal valore  $1 : (1 + \tau)^2 \sigma^2$ . Kuenen (1905) ha indicato un procedimento ancora più semplice: si calcolano le grandezze  $b_0 = T_c : 2184\pi$  e  $a_0 = 27\pi b_0^2$ ; si ha allora  $b = b_0 (1 - a_0 - b_0)$  e  $a = 27\pi b^2$ .

Dan. Berthelot (1907), nelle sue importanti ricerche sugli scostamenti che presentano i gas reali rispetto alle leggi dei gas perfetti, ha mostrato che i valori di  $a, b$  a  $0^\circ$  possono essere calcolati mediante le equazioni

$$\begin{cases} a = 2,0712 \cdot 10^{-8} \frac{T_c^3}{\pi} \\ b = 2,5746 \cdot 10^{-4} \frac{T_c}{\pi} \end{cases} \quad (13.100)$$

Aggiungeremo che Dan. Berthelot ha calcolato la densità limite di un gas perfetto, che può essere utilizzata per determinare il peso molecolare, moltiplicando la densità misurata per  $1 - A$ , dove

$$A = \frac{1 - 2(a - b)}{1 - (a - b)} \quad (13.101)$$

Abbiamo detto che le formule (51) dedotte dall'equazione di stato di Clausius possono essere utilizzate anche per calcolare i valori critici  $\theta, \varphi, \pi$ . Prendiamo per  $R, a, b, c$ , i valori numerici  $R = 0,003688$ ,  $b = 0,000843$ ,  $a = 2,0935$ ,  $c = 0,000977$ ; si ottengono allora per la  $CO^2$  i valori critici  $\theta = 30,996^\circ$ ,  $\varphi = 0,004483$ ,  $\pi = 77,001$ .

Dalle formule (49,a), dove introduciamo nuovamente  $273 + \theta = T_c$ , segue, come mostrato da Guye (1890) e poi da S. Young (1892), un'interessante conseguenza. Si ha

$$\pi\varphi = \frac{a}{9b} = \frac{3}{8}RT_c \quad (13.102)$$

Sia  $v_0$  il volume che occuperebbe il corpo allo stato gassoso, se possedesse le proprietà di un gas perfetto fino allo stato critico, cioè fino alla pressione  $\pi$  e alla temperatura  $T_c$ ; si ha allora

$$\pi v_0 = RT_0$$

Confrontandolo alla (52), si ottiene

$$\varphi = \frac{3}{8}v_0 \quad (13.103)$$

o, indicando  $k = v_0 : \varphi$ ,

$$k = \frac{v_0}{\varphi} = \frac{8}{3} = 2,67 \quad (13.104)$$

Dall'equazione di Van der Waals risulterebbe quindi che il volume critico deve essere  $\frac{3}{8}$  del volume  $v_0$  sopra definito. Questo risultato non è confermato dall'esperienza, come dimostrano Young e Thomas (1893), Ramsay (1894) e in particolare Dieterici (1899-1903) tra 4 e 4,5 e che si ottiene addirittura  $k = 5$  per l'acido acetico. Ramsay e Young hanno anche trovato per un gran numero di sostanze in media

$$k = \frac{v_0}{\varphi} = 3,75 \quad (13.105)$$

I calcoli di Dieterici gli hanno dato

$$\begin{array}{cccc} CO^2 & SO^2 & C^2H^4 & Az^2O \\ k = & 3,61 & 3,62 & 3,42 & 3,19 \end{array}$$

Dieterici ha dedotto dalle osservazioni che, per tutte le sostanze che possono essere portate allo stato critico senza trasformazioni chimiche (come polimerizzazione, dissociazione, ecc.),  $k$  è approssimativamente pari a 3,7. Il rapporto  $k = v_0 : \varphi$  è ovviamente uguale al rapporto tra la densità critica  $\Delta$  e la densità  $\delta$  del gas perfetto. Secondo la formula di Van der Waals, avremo quindi

$$\Delta = \frac{8}{3}\delta = 2,678 \quad (13.106)$$

mentre le esperienze danno in media

$$\Delta = 3,75\delta \quad (13.107)$$

Heiborn (1891) ha mostrato per primo che l'ipotesi di O. E. Meyer dà

$$\Delta = \frac{8}{3}\sqrt{2}\delta = 3,77\delta \quad (13.108)$$

Dieterici (18) ha osservato che l'equazione (44,b), porta al valore

$$k = 3$$

purché si abbia  $\alpha_1 > 1$ ; ne ha inoltre dedotto l'equazione

$$\left(p + \frac{a}{v^{\frac{5}{3}}}\right)(v - b) = RT$$

i valori

$$T_c = \frac{15ab}{4(4b)^{\frac{5}{3}}R} \quad \pi = \frac{a}{4(4b)^{\frac{5}{3}}} \quad \varphi = 4b$$

e da ciò

$$k = \frac{15}{4} = 3,75$$

infine ha mostrato che la sua equazione di stato (45,b), dà

$$k = \frac{1}{2}e^2 = 3,695$$

(dove  $e$  è la base dei logaritmi naturali).

Dan. Berthelot (1901) ha trovato  $k = 2,71$  per l'argon e pensa che  $k$  è vicino al valore teorico  $k = 2,67$  per i gas monoatomici.

Van Laar (1904) ha calcolato per l'idrogeno  $k = 2,69$ .

Per alcune sostanze,  $k$  assume un valore anomalo, come abbiamo già detto in precedenza (Young e Thomas). Guye (1891) ha introdotto la formula empirica

$$k = h(1 + gT_c) \quad (13.109)$$

nella quale  $h, g$  sono costanti.

Per un gas perfetto, risulta da  $pv = RT$ , che si ha per  $v = cost$

$$\frac{\partial p}{\partial t} = \frac{R}{v}$$

Dieterici (1903) ha dedotto dalle osservazioni che alla temperatura critica

$$\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_c = \frac{2R}{\varphi} \quad (13.110)$$

di conseguenza un valore doppio. Ha indicato inoltre con  $E$  l'effetto utile (efficienza di Maxwell) della vaporizzazione, cioè la grandezza

$$E = \frac{\rho_c}{\rho} = \frac{p(\sigma - s)}{T(\sigma - s) \frac{\partial p}{\partial t}} = \frac{p}{T \frac{\partial p}{\partial t}} \quad (13.111)$$

ciò posto, Dieterici ha mostrato che, per le sostanze normali, si ottiene dalle (52,c) e (52,h) alla temperatura critica

$$E_c = \frac{1}{7,4} \quad (13.112)$$

L'equazione di van der Waals dà nella (52,h) il fattore  $3/2$  invece del fattore 2 e invece della (52,k) il valore  $E = 1/4$ . Van Laar ha calcolato per l'idrogeno  $E_c = \frac{1}{4,27}$ .

Nadieshdine (1887) ha dedotto dalle sue esperienze che l'equazione  $\varphi = 3b$  deve essere sostituita dalla

$$\varphi = 2b$$

e Kanonnikoff è giunto allo stesso risultato. Dan. Berthelot (1899) ha introdotto l'interessante formula

$$M = 11,4d \frac{T_c^2}{\pi(2T_c - T)} \quad (13.113)$$

indicando con  $M$  il peso molecolare della sostanza,  $d$  la densità del liquido alla temperatura assoluta  $T$ , mentre  $T_c$  e  $\pi$  hanno il loro precedente significato; 42 sostanze hanno dato uno scarto massimo del 9%.

Consideriamo ancora una volta l'isoterma teorica  $agchb$  (fig. 245). Bogaiewski ha ammesso che l'isoterma fisica  $abc$  taglia la curva  $agchb$  in un punto  $c$ , dove questa curva presenta una inflessione. La questione della realizzazione anche parziale della curva  $agchb$  è di grande interesse. Si ottiene facilmente la porzione  $ag$  della curva, perché un liquido surriscaldato, la cui pressione è inferiore alla tensione del vapore saturo alla stessa temperatura, si trova in uno stato rappresentato dai punti di questa porzione  $ag$ . La porzione  $bh$  dell'isoterma corrisponde a un sovra saturazione del vapore. Numerosi esperimenti indicano che questo stato di sovra saturazione è davvero possibile. R. Helmholtz (figlio) ha mostrato che l'aria liberata da ogni polvere e satura di vapore acqueo si raffredda, per espansione improvvisa, senza alcuna condensazione del vapore, che è quindi in uno stato di sovra saturazione. Aitken ha evidenziato il ruolo che può svolgere un tale fenomeno in natura, ad esempio nella produzione di rovesci, temporali, ecc. Anche le ricerche di Wüllner e Grotrian, Ramsay e Young, Battelli e altri hanno stabilito la possibilità di uno stato di sovra saturazione dei vapori. La porzione  $gch$  dell'isoterma teorica, che corrisponde agli stati instabili della sostanza, è più difficile da raggiungere; ci limiteremo a segnalare che Preston ha cercato di spiegare il possibile carattere della sostanza nella porzione sinistra dell'isoterma  $gch$ .

## 7. Metodi di misura delle costanti critiche

Esistono numerosi metodi per determinare le costanti critiche  $\theta$  (temperatura,  $273 + \theta = T_c$ ),  $\varphi$  (volume) e  $\pi$  (pressione). Considereremo prima metodi puramente sperimentali. Alcuni metodi danno tre costanti, altri due, e infine ce ne sono alcuni che ne danno solo una.

1. METODO DI STUDIO DELLE ISOTERME (METODO ANDREWS). - Si determinano a temperatura  $t$  costante una serie di valori di coordinate di  $p$  e di  $v$ , con l'aiuto del quale si costruisce un'isoterma. Variando  $t$ , si ottiene una serie di isoterme. Quella di queste isoterme, in cui la parte rettilinea scompare nettamente, corrisponde alla temperatura cercata  $t = \theta$ . Il passo successivo, che porta alla determinazione dei valori delle tre costanti critiche, è più esatto, ma molto più difficile. Determinate una serie di isoterme, alcune per  $t$  maggiore, altre per  $t$  minore di  $\theta$ , si cerca di stabilire, utilizzando i dati così ottenuti empiricamente, l'equazione di stato  $f(p, v, t) = 0$  della sostanza. L'equazione (48) fornisce quindi le coordinate del punto critico e anche le costanti critiche ricercate. Questo metodo è stato applicato, oltre che da Andrews, da Ramsay e Young, Young, Battelli e Amagat.

2. VECCHIO METODO OTTICO O DEL MENISCO (METODO DI CAGNIARD DE LA TOUR). - La sostanza studiata è in un tubo di vetro chiuso alle due estremità; la parte del tubo, che non contiene alcun liquido, è riempita dal vapore di quest'ultimo; non deve contenere tracce sensibili di aria, né di alcuna altra sostanza estranea: la lunghezza del tubo è solitamente da 30 a 40 mm, il diametro interno di circa 3 mm, lo spessore della parete di circa 0,7 mm. Il tubo è posto in un bagno d'aria, cioè in una cassa metallica a doppia o tripla parete, la cui temperatura può essere innalzata o abbassata lentamente. Un particolare termometro permette di seguire l'andamento di quest'ultimo; la cassa è dotata di finestre di vetro, attraverso le quali il tubo può essere visto da lontano con un cannocchiale. Il liquido è delimitato superiormente da un menisco ben visibile. Quando la temperatura  $t$  aumenta lentamente, il liquido dapprima si espande; ad una certa temperatura  $t = t_1$ , il menisco scompare e tutto il tubo appare riempito da una sostanza omogenea, il vapore. Se poi si abbassa la temperatura, si osserva prima una formazione di bande, poi una nube, in cui si manifestano fenomeni tumultuosi, e infine appare nella parte inferiore del tubo una colonna di liquido, limitata superiormente da un menisco ben visibile. Sia  $t_2$  la temperatura alla quale appare il menisco, oppure alla quale compaiono i primi segni di eterogeneità della sostanza. Si ammette che  $\theta = (t_1 + t_2)/2$ .

Guye ha proposto di far cadere sul menisco un raggio di luce, proveniente dall'alto in direzione obliqua e di osservarne la superficie con un piccolo telescopio diretto obliquamente verso il basso. Si vede un punto luminoso, la cui scomparsa può essere notata con grande precisione.

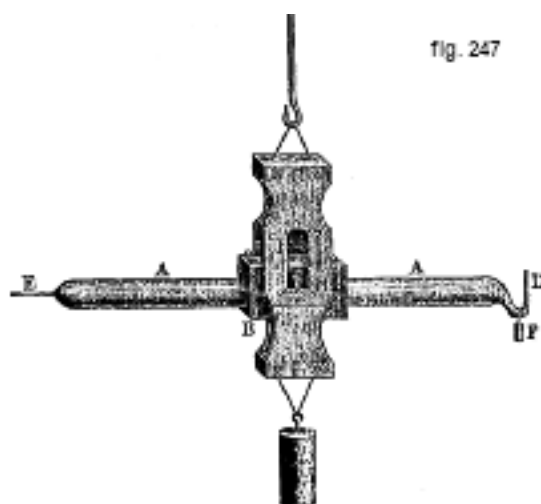
Questo vecchio metodo ottico ha suscitato attacchi molto forti e molte polemiche. Torneremo su questo argomento in modo più approfondito in seguito.

3. METODI DI AVENARIUS E ZAIONTSCHESKI. - I metodi di Avenarius e Zaiontschewski hanno una certa relazione con il metodo ottico. La parte più importante del dispositivo di Avenarius è ancora costituita da un tubo di vetro verticale posto in un bagno d'aria. Questo tubo contiene la sostanza studiata in parte allo stato liquido, in parte allo stato gassoso; ma qui forma una delle estremità di un lungo tubo, la cui parte mediana, che è orizzontale, si trova piena di mercurio. L'altra estremità, composta da diverse spire, è riempita di etere e si trova in un secondo bagno d'aria. Variando la temperatura di questo secondo bagno, il volume del tubo nel primo bagno può essere modificato a piacere. È possibile, con una combinazione di osservazioni fatte alle varie temperature dei due bagni, trovare la temperatura critica  $\theta$  e il volume critico  $\varphi$ .

Zaiontschewski collegò il tubo posto nel bagno d'aria ad un manometro (ad aria compressa) e ha potuto dedurre dalle sue osservazioni la temperatura  $\theta$  e la pressione critica  $\pi$ .

4. METODO DI NADIÉSHDINE. - Nadiéshdine (1887), un fisico di talento morto prematuramente, utilizzò lo strumento rappresentato dalla figura 247, che chiamò densimetro differenziale. La determinazione della temperatura critica  $\theta$  per mezzo di questo strumento si basa sul fatto che a

questa temperatura le densità del liquido e del vapore si equivalgono, per cui il tubo che contiene la sostanza studiata risulta essere riempito da una sostanza ovunque omogenea. Il dispositivo è costituito dal tubo AA inserito in un cuscinetto B; tale cuscinetto è dotato di un asse a sezione triangolare, attorno al quale oscilla come un bilanciante, all'interno della sospensione metallica CC. Il tubo vuoto assume una posizione orizzontale mediante un peso  $F$ . Quando una parte del tubo viene riempita di liquido e il resto di vapore saturo, assume una posizione inclinata. L'intero dispositivo è immerso in un bagno d'aria; non appena la temperatura di quest'ultimo diventa pari a  $\theta$ , il tubo viene riposizionato orizzontalmente. Il vantaggio di questo ingegnoso metodo è che può essere applicato nel caso in cui, essendo la materia allo studio fortemente colorata (Br, I), il menisco non è molto visibile, o anche quando la sostanza attacca il vetro (acqua). È stato utilizzato da Radice (1899), per determinare la temperatura critica dello iodio.

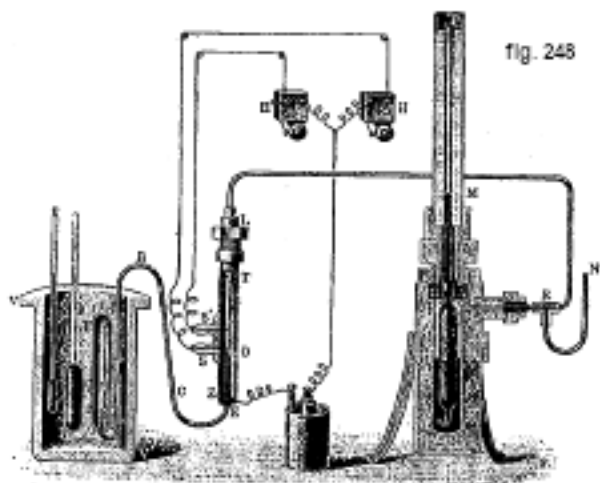


5. METODO DI CAILLETET E COLARDEAU. - Un peso  $P$  di liquido viene introdotto in un recipiente di volume  $v$ , che lo riempie parzialmente, il resto contiene solo il vapore di questo liquido, e la temperatura del recipiente viene gradualmente aumentata, determinando la pressione  $p$ , a volume costante  $v$ , dipendente di  $t$ . Si fa variare la quantità di liquido  $P$ , che però deve rimanere sempre maggiore della quantità di sostanza che occupa il volume  $v$  alla temperatura critica  $\theta$ : in altre parole, il volume  $v$  deve essere minore del volume critico  $P\varphi$  della quantità di liquido utilizzata. Finché  $t < \theta$ , si ha nel contenitore del liquido e del vapore saturo, la cui pressione  $p$  è indipendente dalla quantità di liquido  $P$ . Se si costruiscono, nel sistema di coordinate  $p, t$ , le curve  $p = f(t)$ , per diversi valori di  $P$ , tutte queste curve devono coincidere purché si abbia  $t < \theta$ . Alla temperatura  $\theta$ , tutto il liquido si trasforma in vapore; per  $t > \theta$ , si ha vapore non saturo o gas, la cui pressione  $p$  deve evidentemente dipendere dalla quantità di sostanza contenuta nel volume  $v$  alla temperatura  $t$ . Ne consegue che le curve  $p = f(t)$  corrispondenti a diversi valori di  $P$  e coincidenti fino a  $t = \theta$ , devono divergere per  $t > \theta$ . Maggiore è  $P$ , maggiore deve essere anche la pressione  $p$  per una temperatura data  $t$ . L'ascissa del punto in cui le curve cominciano a divergere è proprio la temperatura critica cercata  $\theta$  e la sua ordinata la pressione critica  $\pi$ . Questo metodo, che fornisce due grandezze critiche  $(\theta, \pi)$ , ricorda molto il metodo di Fairbairn e Tate, per la misura della densità dei vapori saturi. La differenza è che negli esperimenti di Fairbairn e Tate, il volume  $v$  è molto più grande del volume  $P\varphi$ , quindi tutto il liquido può vaporizzare a una temperatura  $t < \theta$ .

Cailletet e Colardeau hanno determinato con questo metodo le grandezze critiche dell'acqua ( $\theta = 365^\circ$ ,  $\pi = 200,5 \text{ atm}$ ). Grimaldi ha studiato la  $CO_2$  con lo stesso metodo, ma non ottenne risultati soddisfacenti.

Il dispositivo di Cailletet e Colardeau è rappresentato in figura 2487. Il liquido allo studio si trova in un contenitore metallico FD posto nello stesso recipiente VV' e comunicante attraverso

con il tubo ABCE con il tubo EL. La parte DABCEO è piena di mercurio, al di sopra del quale c'è acqua che riempie anche il tubo LR. Quest'ultimo è collegato al manometro a idrogeno M e, mediante il tubo RN, ad una pompa ad acqua. La parete del tubo ET è attraversata da due fili isolati S e S'.



Si vede nella figura che il campanello H inizia a suonare, non appena il mercurio raggiunge il livello O nel tubo ET. Pompando acqua nell'apparecchio si può riportare sempre il mercurio allo stesso livello in ET, e di conseguenza mantenere costante anche il volume  $DF = v$ . Il campanello H' entra in azione non appena il mercurio raggiunge il filo S'; questo serve da segnale di avvertimento, indicando che la sostanza occupa un volume troppo grande in DF. Il recipiente VV' è riempito di mercurio, il cui punto di ebollizione è superiore alla temperatura critica dell'acqua, oppure con una miscela di parti uguali di  $NaAzO^2$  e  $KAzO^2$ , che fonde a  $200^\circ$  e non si scompone ancora a  $400^\circ$ . Il termometro in VV' e il manometro M servono a determinare i valori delle coordinate di  $t$  e  $p$ .

6. METODI DI AMAGAT E MATHIAS. - Questi interessanti metodi permettono di ottenere le tre grandezze critiche  $(\theta, \varphi, \pi)$ . In entrambi, le densità  $d$  del liquido e  $\delta$  del vapore saturo sono determinate per la serie di temperature più ampia possibile  $t < \theta$ , e avvicinandosi il più possibile alla temperatura critica  $\theta$ . Si ottengono così due serie di punti, che si trovano a due a due sulla stessa ordinata ( $t = cost.$ ) e che permettono di disegnare le due curve AdC e BdC (fig. 226). In prossimità del vertice C della curva completa ACB, queste due curve non si incontrano, ma la piccola porzione che manca può essere disegnata tanto più esattamente quanto più le temperature  $t$  si avvicinano a  $\theta$ . Amagat si è avvicinato a  $\theta$  fino a pochi decimi di grado; la curva può quindi essere costruita a mano libera con grande sicurezza.

Per ottenere la posizione del punto C con la massima precisione possibile, si traccia il diametro rettilineo di Mathias (fig. 226), che, prolungato, interseca la curva proprio in questo punto.

Per avere la pressione critica si può o stabilire una formula empirica  $p = f(t)$ , che si estrapola fino a  $t = \theta$ , oppure ancora, come ha fatto anche Amagat, tracciare la curva corrispondente e prolungarla fino alla temperatura critica.

7. METODO DI AMAGAT. - Questo metodo si caratterizza soprattutto per il modo in cui si ottengono i valori di  $d$  e  $\delta$ . Per eliminare alcune cause di errore, altrimenti difficilmente evitabili, Amagat ha sempre operato in presenza di quantità finite di liquido e vapore saturo.

Sia  $P$  il peso del corpo da studiare racchiuso nel tubo sperimentale, e siano  $V$  e  $V'$  i volumi del liquido formatosi per liquefazione e del vapore saturo in un dato momento. Liquefiamo una nuova quantità della sostanza, restando rigorosamente costante la temperatura e di conseguenza la pressione; siano, in questo nuovo stato di equilibrio  $V + \Delta V$  e  $V' + \Delta V'$  i nuovi volumi del liquido e del vapore saturo; è facile vedere che si hanno le due relazioni

$$\frac{\Delta V}{\Delta V'} = \frac{\delta}{d} \quad Vd + V'\delta = P$$

dalle quali si possono ricavare i valori di  $d$  e  $\delta$ .

Si costruisce poi la curva delle densità e si arriva alla determinazione di  $\delta, \varphi, \pi$ , come si è appena detto in precedenza.

Young (1900) e Tsentschwer (1904) hanno studiato in dettaglio questo metodo, utilizzato anche da Dewar (1904).

8. METODI VARI. - Oltre ai metodi appena considerati, ce ne sono ancora molti altri che sono stati applicati più raramente. Ne indicheremo brevemente alcuni.

J. Chappuis ha determinato  $\theta$  per la  $CO^2$ , utilizzando un rifrattometro interferenziale di Jamin (Volume II) e interponendo sulla traiettoria di uno dei due raggi la  $CO^2$  liquida, gradualmente riscaldata, appena raggiunta la temperatura critica il movimento delle frange di interferenza si ferma e l'indice di rifrazione cessa di variare.

Il principe Galitzine e Willip usarono i due metodi indicati nel volume II, cap. IV, per determinare la temperatura alla quale gli indici di rifrazione del liquido (etere) e del vapore saturo diventano uguali. Altri metodi si basano sulla scomparsa dei vari fenomeni capillari alla temperatura critica, sulle leggi degli stati corrispondenti che studieremo in seguito, su una formula empirica di Strauss (vedi più avanti), sull'osservazione dell'espansione adiabatica di un gas fortemente compresso, ecc.

Faremo un'altra importante osservazione generale sulla misura della pressione critica  $\pi$ . Abbiamo visto che  $\pi$  può essere ottenuto con il metodo isotermico o con il metodo di Cailletet e Colardieu. Ricordiamo che allo stato critico si ha  $\partial p / \partial v = 0$  e  $\partial^2 p / \partial v^2 = 0$ ; ne consegue che, sull'isoterma  $t = \theta$ , la grandezza  $p$  varia pochissimo nell'intorno del punto critico ( $p = \pi, v = \varphi$ ), e che basta misurare la pressione  $p$  molto vicina allo stato critico sull'isoterma critica, per ottenere il valore cercato di  $\pi$ . Su questa osservazione si basa la costruzione di un semplicissimo dispositivo dovuto ad Altschul, per la misura approssimata della pressione  $\pi$ .

Torneremo ora più in dettaglio sul metodo ottico o del menisco, che ha dato luogo a controversie molto frequenti, a proposito del seguente punto: la media della temperatura  $t_1$ , alla quale il menisco scompare durante il riscaldamento, e della temperatura  $t_2$ , alla quale il tubo si riempie durante il raffreddamento di una nube quasi opaca, si può davvero prendere per la temperatura critica  $\theta$  cercata, alla quale il liquido e il vapore saturo hanno la stessa densità e diventano del tutto identici? A questa domanda ancora pendente, una serie degli autori ha risposto negativamente nel modo più assoluto.

Non possiamo qui entrare in tutti i dettagli di queste polemiche e ci limiteremo alle indicazioni bibliografiche. Tra le memorie antiche relative alla critica del metodo del menisco, citeremo quelle di Wroblewski, Jamin, Cailletet e Colardeau, Battelli, Zambiasi, Pellat, Gouy e Villard.

In molte di queste opere si trovano affermazioni che non hanno resistito a uno studio più approfondito. Come esempio, citeremo la seguente esperienza di Cailletet e Colardeau. È noto che lo iodio si dissolve bene nella  $CO^2$  liquida, ma non nella  $CO^2$  allo stato gassoso; Cailletet e Colardeau hanno trovato che se si introduce una soluzione di iodio in  $CO^2$  liquida in un tubicino di vetro, si ottiene una sostanza uniformemente colorata alla temperatura critica, lo iodio non si separa, cioè rimane disciolto. Ne hanno concluso che parte della sostanza rimane ancora liquida al di sopra della temperatura critica; ma si sa che la mutua solubilità delle sostanze aumenta in genere contemporaneamente alla temperatura; non è quindi impossibile che al di sopra della temperatura critica la  $CO^2$  allo stato gassoso scioglia lo iodio; una tale ipotesi sembra addirittura molto naturale dopo gli esperimenti di Villard, che mostrò che si possono sciogliere corpi solidi e liquidi in un gas.

Veniamo ora a lavori più recenti che tendono insistentemente a stabilire che il metodo del menisco dà risultati inesatti, che dopo la scomparsa del menisco il tubo si riempie di una sostanza per nulla omogenea, e che di conseguenza, la media di  $t_1$  e  $t_2$  non può in alcun modo essere presa per la temperatura critica nel senso di Andrews. Al primo posto tra gli autori le cui ricerche hanno seguito questa direzione, è necessario citare De Heen, poi Dwelshauvers-Dery,

il principe Galitzine, Traube (1902), Teichner (1904), nonché Bradley, Brown e Hale (1908). si troveranno dettagli su questo argomento nell'opera di Mathias, *Le point critique des corps purs*; ci limiteremo alle seguenti indicazioni.

Il principe Galitzine ha determinato, con i due metodi sopra menzionati, gli indici di rifrazione della sostanza in più punti del tubo; ha notato così che, dopo la scomparsa del menisco, gli indici di rifrazione possedevano valori completamente diversi nella parte superiore e nella parte inferiore del tubo; a circa 3° sopra la temperatura di scomparsa del menisco la sensibilità varia del 23% e, anche a 5° sopra questa temperatura, la variazione è ancora del 14%. Traube (1902) ha ammesso in linea di principio le considerazioni di De Heen e la sua nozione di molecole gasogeniche e liquidogeniche (Volume I) da lui sviluppate. Teichner (1904) ha introdotto, in un tubo di vetro contenente cloruro di carbonio, 15 piccole sfere di vetro di densità media variabile da 0,415 a 0,726; dalla distribuzione di queste sfere, quando il menisco è scomparso (a circa 282°), si è portati a concludere che a temperature più alte anche la densità è una grandezza decrescente dal basso verso l'alto.

In netto contrasto con queste opere sono le idee e le ricerche di un'altra serie di autori, tra cui Kamerlingh Onnes, Villard, Guye e Mallet, Kuenen, v. Hirsch, Rothmund, Travers e Usher, Verschaffelt, ecc. Questi scienziati si attengono alla rappresentazione fondamentale di Andrews, secondo la quale la scomparsa del menisco segna realmente la comparsa dello stato critico e che la temperatura ottenuta con il metodo descritto è realmente la temperatura critica nel senso di Andrews. Spiegano l'eterogeneità della sostanza, in parte per l'azione della gravità, in parte per la lentezza con cui, in uno stato critico, i diversi strati di densità variabile si diffondono l'uno nell'altro.

Una visione molto interessante dei fenomeni che avvengono alla temperatura critica è dovuta a Bakker (1904). In una lunga serie di memorie (Volume 1), ha sviluppato una teoria dei fenomeni osservati sulla superficie dei liquidi, assumendo, come potenziale delle forze che agiscono tra gli elementi di volume di un liquido, un'espressione della forma

$$-f \frac{e^{-\frac{r}{\lambda}}}{r}$$

Calcolando lo spessore  $h$  dello strato limite, mostrò che  $h$  tende all'infinito alla temperatura critica. I fenomeni osservati a questa temperatura sono quindi da attribuire ad un'estensione graduale ma illimitata dello strato limite.

G. Bertrand e Lacarme (1905) studiarono le soluzioni di alizarina in alcool e di bicromato di potassio in acqua e hanno sviluppato l'idea che vicino al punto critico, si in presenza di una soluzione di vapore nel liquido e di una soluzione di liquido nel vapore. Queste due solubilità cambiano con la pressione e temperatura. Questa teoria ha dato origine ad alcune osservazioni di Raveau (1905).

Stoliétoff ha studiato teoricamente, in due memorie estremamente interessanti, i vari fenomeni che possono verificarsi durante il riscaldamento del tubo nel metodo del menisco. Indicheremo solo la parte più importante delle sue considerazioni, dove ha considerato il ruolo della quantità di liquido contenuto nel tubo. Sia  $P$  il peso del liquido, in modo che il suo volume critico è  $P\varphi$ ; indichiamo con  $v$  il volume del tubo in prossimità della temperatura  $\theta$  e a una pressione interna vicina a  $\pi$ . In figura 249, è rappresentata in scala ingrandita: la parte AB dell'isoterma  $\theta$  che è vicina al punto critico  $k$ , e una parte CFbHD di un'altra isoterma dove  $t < \theta$ . Gli assi coordinati  $vOp$  sono indicati solo con le loro direzioni; la vera origine delle coordinate è molto più in basso e più a sinistra.



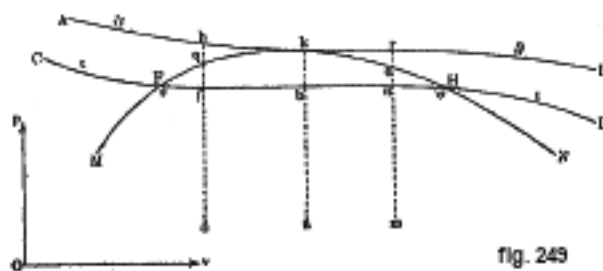


fig. 249

Se riscaldiamo la sostanza a volume costante  $v$ , le sue variazioni di stato saranno rappresentate da rette parallele all'asse  $Op$ , che incontrano ciascuna l'isoterma critica  $AkB$  in un unico punto. La curva  $MkN$  delimita l'intervallo entro il quale si trova una miscela di liquido e vapore saturo; a destra di questa curva e sopra l'isoterma  $AkB$ , c'è solo vapore o gas; a sinistra, cioè nella parte sopra  $AkF$ , abbiamo solo liquido. Consideriamo un primo caso (peraltro improbabile), in cui il volume  $v$  del recipiente è uguale al volume  $P\varphi$  della sostanza nel suo stato critico, cioè uguale all'ascissa del punto  $k$ ; il cambiamento di stato della sostanza, durante il suo riscaldamento, avviene allora lungo la retta  $abk$ ; quando viene raggiunta la temperatura critica  $\theta$ , la sostanza si trova esattamente allo stato critico. Consideriamo ora un secondo caso, quello dove  $P\varphi < v$  e dove, di conseguenza, si prende meno liquido che nel primo caso; quando la sostanza avrà raggiunto la temperatura  $\theta$ , avrà un volume  $v$  maggiore del suo volume critico; è chiaro che i cambiamenti di stato della sostanza sono rappresentati da una retta come  $mnor$ . Al punto  $o$ , tutto il liquido è vaporizzato e abbiamo vapore solo nell'ultimo periodo  $or$ , prima che si raggiunga la temperatura critica. Abbiamo un terzo caso, quello dove  $P\varphi > v$ , cioè dove prendiamo più liquido che nel primo caso. Alla temperatura  $\theta$ , il volume  $v$  è minore del volume critico; la variazione di stato è rappresentata da una linea retta come  $dfqh$ . Al punto  $q$ , l'intera sostanza è liquefatta, e nel periodo  $qh$  l'intero tubo è riempito di liquido; raggiunta l'isoterma  $\theta$ , il passaggio dallo stato liquido allo stato gassoso non è osservabile. Nel secondo e nel terzo caso la sostanza non passa del tutto per lo stato critico. Tralasciando il primo caso, estremamente improbabile, si vede che, a seconda della quantità di liquido che si prende, tutto il liquido, prima che sia raggiunta la temperatura critica, o si vaporizza, oppure deve riempire interamente il tubo. Ne consegue che il menisco, formante la separazione visibile tra il liquido e il vapore, deve scomparire, sia all'estremità inferiore del tubo quando tutto il liquido vaporizza (punto  $o$ ), sia all'estremità superiore quando il liquido riempie tutto il volume  $v$  (punto  $q$ ). In realtà, l'osservazione rivela qualcosa di ben diverso: il menisco scompare da qualche parte nel mezzo del tubo, il punto in cui scompare dipende dalla quantità  $P$  di liquido che può essere variata entro limiti abbastanza ampi.

È da questo che si può arrivare a varie conclusioni o istituire esperimenti al fine di contraddire la nozione di stato critico di Andrews. Stoliétoff ha perfettamente spiegato l'apparente contraddizione che può sorgere tra la teoria e le osservazioni di Andrews; riprodurremo le sue considerazioni. La presenza di un menisco visibile mostra che gli indici di rifrazione del liquido e del vapore differiscono abbastanza da poter osservare la superficie di separazione; ma la sensibilità dell'occhio ha un limite, qualunque sia il fenomeno ottico coinvolto, e non si può più vedere il menisco, non appena la differenza degli indici di rifrazione o la differenza delle quantità di liquido e di vapore raggiunge un certo valore molto piccolo. Supponiamo che sia così alla temperatura  $t$  e alla pressione corrispondente  $p$  del vapore saturo, essendo  $t$  minore di  $\theta$ , poiché alla temperatura  $\theta$  le densità e gli indici di rifrazione del liquido e del vapore devono fondersi secondo la teoria di Andrews. Sia  $CFHD$  anche l'isoterma  $t$  raggiunta quando il menisco cessa di essere visibile, e siano  $\sigma$  e  $s$  i volumi specifici del vapore saturo e del liquido (alla pressione  $p$  del vapore). Supponiamo di avere  $Ps < v < P\sigma$ , o che il peso  $P$  vari entro limiti definiti dalla disuguaglianza

$$\frac{v}{\sigma} < P < \frac{v}{s} \quad (13.114)$$

dove  $Ps$  e  $P\sigma$  sono i volumi corrispondenti ai punti F e H; questa disuguaglianza mostra che la retta, che rappresenta il cambiamento di stato della sostanza, interseca l'isoterma CFHD in un punto della parte rettilinea FH, essendo la retta da una parte o dall'altra di  $abk$  e potendo occupare una posizione come  $dfgh$  o  $mnor$ . Il menisco scompare non appena si raggiunge l'isoterma FH, per esempio in  $f$  o  $n$ ; ma, in questi punti situati sulla parte rettilinea dell'isoterma, si è certamente in presenza di liquido e vapore. Quanto più grande è  $P$  per un dato  $v$ , tanto più il punto  $f$  o  $n$  è a sinistra; in altre parole, più sostanza c'è allo stato liquido, più alto è il punto del tubo in cui si osserva la scomparsa del menisco. Se si ha  $Ps > v$ , la retta  $dfgh$  si sposta a sinistra di F; il liquido riempie allora l'intero tubo quando lo si riscalda. Se  $P\sigma < v$ , la retta  $mnor$  si sposta a destra di H e tutto il liquido vaporizza, prima che venga raggiunta l'isoterma CD. In entrambi i casi, non è osservabile alcuna scomparsa del menisco, per tutti i valori di  $P$  che soddisfano la disuguaglianza (53). I limiti imposti a  $P$  da questa disuguaglianza sono piuttosto estesi, come si comprende facilmente; i valori di  $\sigma$  e di  $s$ , uguali tra loro nel punto K, differiscono infatti notevolmente, quando la temperatura si discosta, anche di molto poco, da  $\theta$ . Per esempio, si ha  $\theta = 31^\circ$  per la  $CO_2$ ; per  $t = 30^\circ$ , il rapporto  $\sigma : s = 1,485$ . Quando il menisco cessa di essere visibile per  $t = 30^\circ$ , è chiaro che  $P$  può oscillare entro limiti abbastanza ampi, purché la scomparsa del menisco avvenga da qualche parte tra le estremità del tubo. Quando la variazione di stato della sostanza è rappresentata dalla retta  $abk$ , il menisco scompare (punto b) circa a metà del tubo.

I fenomeni osservati sono quindi perfettamente spiegati e si vede che non contraddicono in alcun modo la teoria di Andrews. Tutto ciò che è stato detto sulla scomparsa del menisco si riferisce anche alla sua ricomparsa, anche se le isoterme  $t_1, t_2$  di scomparsa e ricomparsa del menisco possono non essere identiche. Tuttavia, le due temperature  $t_1, t_2$  devono ovviamente essere inferiori a  $\theta$ . Quanto più l'osservazione è fatta con cura e quanto più le procedure sono perfette, tanto più le temperature  $t_1, t_2$  devono avvicinarsi tra loro così come la temperatura  $\theta$ . Stoliétoff raccomanda l'uso del metodo di Töpler (Volume II), per l'osservazione del menisco.

Tsentnerschwer (1903) ha confermato nel modo più brillante, con una serie di esperimenti, l'esattezza delle idee di Stoliétoff, e ha mostrato poi (1904) che il volume critico  $\varphi$  di una sostanza può essere determinato

Dopo aver illustrato i metodi impiegati per la determinazione dello stato critico, indichiamo i risultati di alcune ricerche sperimentali. Le prime ricerche sistematiche sullo stato critico si devono ad Avenarius (di Kiev) e ai suoi numerosi allievi, in particolare Zaientschewsky (spesso chiamato Saiuotschewski nelle pubblicazioni non russe), Pawlewski, Nadièshdine, Strauss, Jouke, Kanneguiser e Diatschewsky.

Pawlewski ha studiato un gran numero di liquidi organici e ha trovato una serie di regole, tra le quali citeremo solo le seguenti: le temperature critiche dei composti omologhi differiscono di una quantità costante dai punti di ebollizione a pressione normale. Nadièshdine ha mostrato che questa regola è verificata solo approssimativamente.

Nelle serie omologhe, la temperatura critica cresce con il contenuto in carbonio, e aumenta da  $18$  a  $20^\circ$  per ogni  $CH_2$ . Ad esempio, per l'acido acetico ( $C^2H^4O^2$ )  $\theta = 321,5^\circ$ , per l'acido propionico ( $C^3H^6O^2$ )  $\theta = 339,9^\circ$ ; ma, in altri casi, questa regola non vale più; così, per la dimetilammina ( $AzC^2H^7$ )  $\theta = 163,0^\circ$  e per la trimetilammina ( $AzC^3H^9$ )  $\theta = 160,5^\circ$ . Gli eteri isomeri hanno temperature critiche circa uguali.

Boulatoff (189+) ha indicato che in generale la temperatura critica di una sostanza è tanto più elevata quanto maggiore è il peso molecolare di tale sostanza.

Guldberg e Guye hanno trovato che la temperatura critica assoluta  $T_c$  è il doppio della temperatura di ebollizione alla pressione di  $20\text{ mm}$  e uguale a  $1,55$  della temperatura di ebollizione normale assoluta. Discuteremo nuovamente questa regola nella teoria degli stati corrispondenti.

La temperatura critica  $\theta$  dell'acqua è di grande interesse. Strauss l'ha calcolata utilizzando la

sua formula per le miscele (vedi sotto) e ha ottenuto  $370^\circ$ ; essa è stata valutata, con metodi indiretti, da Cailletet e Colardeau a  $365^\circ$ , da Battelli a  $364^\circ$ , e da Chas.T. Knipp a  $359^\circ$ . Una misura diretta con il metodo del menisco, in un vetro di quarzo della casa dei dottori Siebert e Kuhn di Cassel, fu effettuata per la prima volta da Traube e Teichner (1904), che hanno trovato  $\theta = 374^\circ$ , ciò che conferma in modo significativo il valore della formula di Strauss. Per il mercurio, Traube e Teichner hanno trovato che  $\theta$  è superiore a  $1000^\circ$ , mentre la regola di Guldberg e Guye data sopra dà  $\theta = 675^\circ$ ; ma Happle (1904) ha mostrato che la teoria degli stati corrispondenti dà  $\theta = 1097^\circ$ ,  $\pi = 456 \text{ atm}$ , come vedremo più avanti.

Nel Capitolo XI, § 6, abbiamo indicato la temperatura e la pressione critica per un certo numero di sostanze.

## 8. Lo stato critico di miscele e soluzioni

La questione delle costanti critiche di miscele e soluzioni è di particolare interesse. Si potrebbe forse, nelle miscele di due sostanze, distinguere due casi, a seconda che le due sostanze siano allo stato liquido o allo stato gassoso alla temperatura ordinaria. La liquefazione di miscele di gas è strettamente connessa al secondo caso; si ricorderà che, nel Capitolo sulla liquefazione dei gas, abbiamo riservato lo studio di questa questione.

Indicheremo prima alcune delle vecchie ricerche. Per le miscele di vapore con un gas, la cui temperatura critica è molto bassa,  $\theta$  è stata determinata da Cailletet, Andrews, Cailletet e Hautefeuille, Hannay e altri. Si è in generale constatato che l'aggiunta di una piccola quantità di gas (idrogeno, azoto, aria) abbassa un poco la temperatura  $\theta$ , ma innalza fortemente la pressione critica  $\pi$ . Così, Hannay (1882) ha trovato per l'alcool puro  $\theta = 235,47^\circ$  e  $\pi = 67,07 \text{ atm}$ , per l'alcool con aggiunta di idrogeno  $\theta = 230,8^\circ$  e  $\pi = 163,5 \text{ atm}$ . Pictet pensa che ci si possa servire della temperatura critica come segno di purezza di una sostanza.

La temperatura critica  $\theta$  di una miscela di due liquidi è stata determinata per la prima volta da Strauss (1880), che ha introdotto la seguente formula

$$\theta = \frac{\alpha_1 \theta_1 + \alpha_2 \theta_2}{\alpha_1 + \alpha_2} \quad (13.115)$$

essendo  $\theta, \theta_1, \theta_2$  rispettivamente le temperature critiche della miscela e delle sue parti costitutive,  $\alpha_1, \alpha_2$  il contenuto in centesimi di queste parti. Questa regola è stata dedotta da esperimenti su miscele di alcool ed etere. Conoscendo  $\theta, \theta_1$ , si può calcolare  $\theta_2$ ; Strauss ha potuto così prevedere la temperatura critica dell'acqua, determinando  $\theta$  per le miscele di alcool e acqua (pubblicato nel marzo 1881); ha trovato  $\theta = 370^\circ$  per l'acqua, con un probabile errore di  $\pm 5^\circ$ . La misura diretta di  $\theta$  menzionata sopra da Traube e Teichner (1904), che hanno ottenuto  $\theta = 374^\circ$ , ha confermato la regola scoperta da Strauss. La formula (53) è stata successivamente trovata da Pawleski. Ancora più tardi, Ansdell, Galitzine, G. C. Schmidt, Dewar, Tsentnerschwer e Zoppi (1906) se ne sono occupati. G. C. Schmidt ha trovato che la regola di Strauss è verificata entro ampi limiti, in particolare per l'aria, considerato come mescolanza di ossigeno ( $\theta_1 = -118^\circ$ ) e di azoto ( $\theta_2 = -146^\circ$ ); la formula (53, a) dà  $\theta = -140,8^\circ$  e le osservazioni hanno fornito valori che oscillano tra  $-14^\circ$  e  $-141^\circ$ . Ma Tsentnerschwer e Zoppi (1906) ha riscontrato deviazioni significative nella miscela di alcol metilico ed etere etilico, come si vede nella tabella seguente, dove  $p$  è la percentuale molecolare di alcol nella miscela; il valore calcolato di  $\theta$  corrisponde alla formula (53,a):

| $p\%$ | $\theta$ | $\theta$ calcolato | $p\%$ | $\theta$ | $\theta$ calcolato |
|-------|----------|--------------------|-------|----------|--------------------|
| 0     | 194°     | —                  | 69,7  | 212,9°   | 226,2°             |
| 7,7   | 194,1°   | 197,9°             | 91,2  | 230,5    | 236,2              |
| 10,6  | 193,9    | 199,3              | 95,1  | 234,9    | 237,9              |
| 15,2  | 194,4    | 201,4              | 100,0 | 240,2    | —                  |
| 35,2  | 197,9    | 210,7              |       |          |                    |

La differenza  $\theta_{calc} - \theta$  arriva fino a  $-13,3^\circ$ . Anche gli esperimenti di Ansdell ( $KCl + CO^2$ ) e di Galitzine (acetone ed etere,  $CS^2$  ed etere) hanno mostrato deviazioni rispetto alla regola di Strauss.

Tratteremo ora un fenomeno molto particolare che si osserva, anche se raramente, nei liquidi prossimi alla temperatura critica. Si verifica molto più spesso in prossimità della temperatura critica delle soluzioni, di cui parleremo nel Capitolo XIV, § 10; è la temperatura alla quale due liquidi che non sono miscelati, ma costituiscono due soluzioni in strati sovrapposti, iniziano a formare un sistema monofase, quindi omogeneo. Poiché il fenomeno si osserva anche in un solo liquido, ne lo studieremo ora. Si tratta dell'opalescenza, che si manifesta in un liquido, prima che raggiunga lo stato critico e che richiama in modo suggestivo gli ambienti torbidi trattati nel Volume II. Questa opalescenza è stata osservata per la prima volta da Guthrie (1884), poi da Rothmind, Ostwald, Schreinemakers (su miscele di tre liquidi), S. Young (1906). Questo fenomeno è stato particolarmente studiato da Friedeländer e da Konowaloff. Il primo svolse le sue ricerche sull'attrito interno, la conducibilità elettrica, la rifrazione della luce e l'opalescenza delle miscele in prossimità dello stato critico e trovò che queste grandezze sono indipendenti dal tempo, in conseguenza delle caratteristiche dello stato critico; non ha dato una spiegazione definitiva dell'opalescenza. Konowaloff è giunto alla conclusione che l'opalescenza deve essere attribuita alla polvere contenuta nel liquido. Ogni particella di polvere forma un centro di attrazione disuguale sui due costituenti della miscela. In prossimità dello stato critico, il lavoro necessario per variare la composizione della soluzione è estremamente ridotto; i nuclei di polvere si circondano di involucri eterogenei relativamente al resto della soluzione, ciò basta a spiegare l'opalescenza.

Due nuove teorie sono state recentemente introdotte da Donnan e v. Smoluchowski. Donnan (1904) ha spiegato l'opalescenza nel modo seguente. Al di sotto della temperatura critica, la tensione superficiale  $\alpha$  al confine delle due fasi è positiva. Alla temperatura critica è zero quando la curvatura non è molto grande; ma rimane positiva, per piccolissime gocce, anche a temperature di poco superiori a quella critica. Ne deriva uno stato in cui una delle fasi è distribuita sotto forma di piccolissime gocce nell'altra fase e sono proprio queste gocce che causano l'opalescenza. Wesendonck (1908) e Rothmund (1908) si sono pronunciati a favore di questa visione. Quest'ultimo ha studiato miscele di acqua e acido butirrico, alle quali aggiunse, come terzo costituente, varie sostanze, e dimostrò che tutti i fenomeni osservati in queste miscele possono essere spiegati partendo dalla teoria di Donnan. Su una base del tutto diversa poggia la teoria di v. Smoluchowski (1908), che è puramente cinetica e dove si studia la distribuzione statica delle molecole in un dato istante mediante il calcolo delle probabilità; si riconosce quindi che piccoli scostamenti locali rispetto all'assoluta omogeneità sono possibili e hanno una certa probabilità, che dipende dall'entità dello scostamento e dallo stato della materia. Tuttavia, Smoluchowski ha mostrato che, in prossimità dello stato critico, deviazioni osservabili dell'omogeneità possiedono un grado di probabilità relativamente elevato. Può quindi originarsi nel liquido, in più punti, un cambiamento finito di densità all'interno di piccolissimi volumi, nuclei di condensazione e rarefazione che provocano, nel loro insieme, il fenomeno dell'opalescenza. Questa teoria è stata sostenuta da Kamerlingh Onnes e Keesom (1908). Questi scienziati hanno studiato l'etilene liquido vicino alla temperatura critica e misurato la quantità di luce di determinata lunghezza d'onda, che viene in qualche modo diffusa dallo strato opalescente in una data direzione, in funzione della temperatura  $t$ .

Hanno stabilito che questa quantità di luce è proporzionale a  $(t - \theta)^{-1}$ , il che è in accordo con la teoria del v. Smoluchowski, mentre la teoria di Donnan deve portare alla proporzionalità con un'espressione della forma  $(t - \theta)^{-2}$ .

Gli esperimenti di Rothmund e Kamerlingh Onnes danno quindi risultati contraddittori e dobbiamo quindi considerare ancora irrisolta la questione dell'opalescenza.

Un insieme di ricerche recenti, sia teoriche che sperimentali, ed estremamente interessanti, sulla liquefazione di miscele di gas, è strettamente correlato alla questione dello stato critico di miscele di liquidi. Le ricerche teoriche si devono principalmente a Van der Waals, Duhem e Kuenen; tra le ricerche sperimentali, vanno citate in primo luogo le importanti opere di Caubet. Ci limiteremo ad alcune indicazioni.

Van der Waals parte dall'ipotesi che l'equazione di stato da lui introdotta con una sostanza chimicamente pura

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT \quad (13.116)$$

si applica anche a una miscela binaria; ma le costanti  $a, b$  assumono un nuovo significato. Siano  $M_1, M_2$  due numeri proporzionali ai pesi delle due sostanze che formano la miscela,  $M_1(1 - x)$  e  $M_2x$  i pesi di queste sostanze; si ha

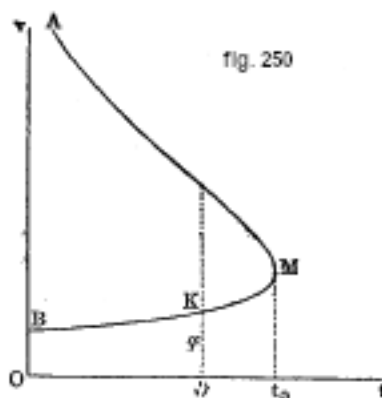
$$\begin{cases} a = a_1(1 - x)^2 + 2a_{1,2}x(1 - x) + a_2x^2 \\ b = b_1(1 - x)^2 + 2b_{1,2}x(1 - x) + b_2x^2 \end{cases} \quad (13.117)$$

indicando  $a_1, b_1, a_2, b_2$  le costanti dell'equazione di stato di van der Waals per le due sostanze prese separatamente,  $a_{1,2}, b_{1,2}$  sono due nuove costanti che dipendono dall'azione reciproca di due sostanze. La forma precedente di  $b$  è stata stabilita per la prima volta da Lorentz (1881).

Partendo dalle formule (53,b) e (53,c), van der Waals ha dedicato un intero volume (*Kontinuität*, II) alla teoria delle miscele, dove studiò in particolare l'energia libera  $\psi = U - ST$  e le sue proprietà. Ha trovato anche la spiegazione del notevole fenomeno della condensazione retrograda (*Kontinuität*, II, pag. 126), di cui parleremo. Cailletet (1880-1883) fu il primo ad osservare che, nella compressione isoterma di 1 volume d'aria e 5 volumi di  $CO^2$ , si ha prima liquefazione di una parte della miscela, ma che continuando ad aumentare la pressione del liquido formatosi scompare completamente; Cailletet ha osservato fenomeni simili su miscele di  $H^2$  e  $CO^2$ . Indipendentemente da Cailletet, van der Waals ha osservato lo stesso fenomeno su miscele di aria e  $CO^2$  o di  $CO^2$  e HCl. Infine Stokes (1886) ha pubblicato un lavoro postumo di Andrews, secondo il quale questo scienziato sembra aver riconosciuto anche la scomparsa del liquido nelle miscele di  $CO^2$  cl di  $Az^2$ . Questo singolare fenomeno è stato sottoposto per la prima volta ad uno studio approfondito da Kuenen (1893) su una miscela di  $CO^2$  e cloruro di etile ( $C^2H^5Cl$ ) e da Verschaffelt su una miscela di  $H^2$  e  $CO^2$ . È a Kuenen che si deve la denominazione di condensazione retrograda. Come abbiamo detto sopra, lo studio più completo si deve a Caubet, che per primo considerò (1901) le tre miscele:  $CO^2$  e  $SO^2$ ,  $CO^2$  e cloruro di metile ( $CH^3Cl$ ),  $SO^2$  e cloruro di metile, e successivamente (1904) la miscela  $CO^2$  e  $Az^2O$ . Il primo lavoro di Caubet ha dato luogo a uno studio critico di Kuenen (1902),

Per spiegare la condensazione retrograda, determineremo lo stato di una sostanza dal volume  $v$  e dalla temperatura  $t$ . Diamo prima una singola sostanza chimicamente pura. Per  $t$  qualunque e  $v$  sufficientemente grande, la sostanza è allo stato gassoso; supponiamo che sia così per tutti i punti del piano  $vOt$  al di sopra della curva AM (fig. 250). Le isoterme sono linee rette, perpendicolari all'asse  $Ot$ . Per compressione isoterma, si raggiunge un volume in cui tutta la sostanza è allo stato di vapore saturo; questo volume è tanto più piccolo quanto più alta è la temperatura  $t$  e si ottiene quindi una curva di vapore saturo del tipo AM. Continuando la compressione, parte della sostanza si liquefa e, per un volume che è dato dall'ordinata di una curva come BM, tutta la sostanza è divenuta liquida. Le due curve AM e BM sono collegate al punto critico M. All'interno del dominio AMB, la sostanza è in parte allo stato liquido, in parte allo stato

gassoso; sotto BM, c'è solo liquido. Per tutti i valori di  $t$ , che sono maggiori dell'ascissa  $t_0$  del punto M, la sostanza esiste solo allo stato gassoso.



Nuovi fenomeni si verificano con una miscela di due sostanze. Supponiamo dapprima  $t$  inferiore a una certa temperatura  $\theta$  (fig. 250); si osservano quindi, per compressione isoterma, gli stessi fenomeni che si hanno con una singola sostanza: prima vapore saturo (curva AM), poi graduale liquefazione e infine solo liquido (curva BK). Ma alla ben definita temperatura  $\theta$ , si osserva che non appena tutta la sostanza è divenuta liquida (punto K, volume  $\varphi$ ), lo stato diventa instabile e che il più piccolo aumento di temperatura è sufficiente a far passare tutta la massa allo stato gassoso senza variazione del volume  $\varphi$ . Questo punto K corrisponde completamente al punto critico di una singola sostanza: il liquido e il vapore possiedono la stessa densità e si trasformano l'uno nell'altro per una variazione di stato infinitamente piccola; ma, mentre con una singola sostanza lo stato liquido non è generalmente possibile per  $t > 0$ , con una miscela si osserva qualcosa di completamente diverso. Se  $t$  è maggiore di  $\theta$ , ma minore di una certa temperatura più alta  $t_0$ , nella compressione isoterma si ottiene vapore saturo che si liquefa parzialmente. All'aumentare della compressione, la quantità di liquido prima aumenta, raggiunge un massimo, poi diminuisce e infine scompare del tutto. I punti della curva KM corrispondono quindi nuovamente al vapore saturo. Più  $t$  è alto, minore è questo massimo della quantità di liquido che si forma nella compressione. Quando  $t$  è di poco inferiore alla temperatura  $t_0$ , durante la compressione compaiono solo tracce di liquido, che scompaiono non appena la compressione aumenta. Alla temperatura  $t_0$ , le due curve di vapore saturo AM, KM si riuniscono in M; per  $t > t_0$ , una liquefazione anche parziale non è più possibile. Si ha quindi per il vapore saturo la curva AMK e per il liquido la curva BK; queste due curve si incontrano nel punto critico K. Sotto BK la miscela è solo allo stato liquido; a destra e sotto AMK è solo allo stato gassoso. All'interno del dominio limitato da AMKB, è in parte liquido, in parte gassoso; a sinistra dell'ordinata del punto K, la quantità di liquido aumenta al diminuire di  $v$ , finché tutta la miscela è diventata liquida; a destra di questa ordinata si ha prima un aumento, poi una scomparsa del liquido.

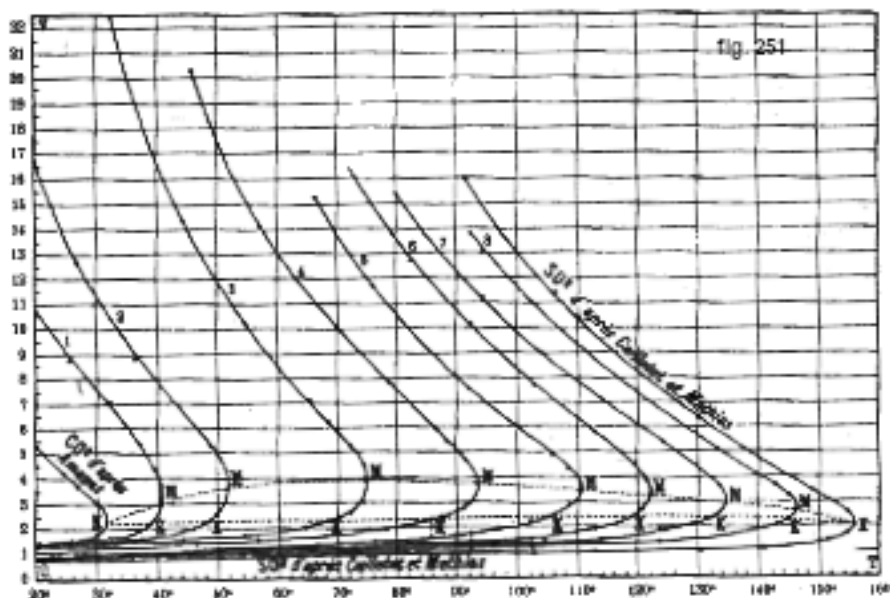
La curva AMK nel piano  $vOl$  e la distanza del punto critico K su questa curva dal punto M dipende dalle quantità relative delle due sostanze presenti nella miscela. I risultati trovati da Caubet per le miscele di  $SO^2$  e  $CO^2$  sono riportati in figura 251. Le due curve estreme, che corrispondono alle sostanze pure  $CO^2$ ,  $SO^2$ , sono tratte dalle osservazioni di Amagat e da quelle di Cailletet e Mathias; i punti critici K su queste curve estreme corrispondono ai valori più elevati di  $t$ . Sulle otto curve intermedie relative alle proporzioni 10,346 – 15,680 – 33,138 – 47,103 – 59,975 – 70,926 – 81,381 – 91,095% di  $SO^2$ , i punti K e M sono distinti. Le rette KKK... sono state chiamate da Duhem *linee critiche*.

Faremo conoscere, nel prossimo Capitolo, altre proprietà delle miscele di liquidi.

Dobbiamo ancora considerare i fenomeni critici nelle soluzioni di sostanze allo stato solido. Le prime ricerche si devono ad Hannay e Hogarth (1879), che hanno determinato la temperatura

critica  $\theta$  per le soluzioni di sali in vari liquidi, nonché per una soluzione di S in  $CS^2$ . Trovarono, in primo luogo, che la presenza delle sostanze disciolte innalza la temperatura critica del solvente, e, in secondo luogo, che queste sostanze non si separano, quando tutto il solvente passa allo stato gassoso, ma rimangono disciolte nel vapore.

Cailletet e Colardeau hanno ottenuto lo stesso risultato con soluzioni di iodio in  $CO^2$  liquida e Pictet e Altschul (1895) con le soluzioni di varie sostanze (borneolo, cineolo, terpineolo, guaiacolo e iodio) in etere e cloruro d'etile. Questi ultimi hanno trovato, con una soluzione al 45% di borneolo in etere,  $\theta = 296^\circ$ , cioè una temperatura critica maggiore di  $107^\circ$  che per l'etere puro. Levi-Bianchini (1906) ha ottenuto risultati simili per soluzioni di LiCl, LiBr, LiI, NaBr e KBr in alcool metilico, Smits (1905) per le soluzioni di antrachinone in etere. Verschaffelt ha trovato che, nel caso di soluzioni molto deboli, le grandezze critiche si possono esprimere nella forma  $\theta = \theta_0 (1 + \alpha x)$ ,  $\varphi = \varphi_0 (1 + \beta x)$ ,  $\pi = \pi_0 (1 + \gamma x)$ , dove  $\theta_0, \varphi_0, \pi_0$  si riferiscono al liquido chimicamente puro; si ha  $\gamma = \alpha - \beta$  e se  $\chi$  indica il numero molto piccolo di molecole aggiunte a una molecola di soluzione, questa grandezza varia da uno strato all'altro e così si spiegano le esperienze di Teichner descritte al § 7.



Le ricerche più estese sono dovute a Tsentnerschwer e ai suoi studenti (1903-1909). Egli per primo (1903) determinò  $\theta$  per le soluzioni di 16 diverse sostanze (tra cui naftalina, antracene, urea, naftolo, canfora, ecc.) in ammoniaca liquida e in anidride solforosa liquida. Trovò, in primo luogo, che l'aumento della temperatura critica è proporzionale alla concentrazione della soluzione; in secondo luogo, che l'aumento molecolare della temperatura critica (prodotta da una grammo-molecola in un litro di soluzione) è indipendente dalla natura della sostanza disciolta ed è maggiore nel solvente che possiede un peso molecolare maggiore. Poco dopo la pubblicazione di questo primo lavoro di Tsentnerschwer, Van't Hoff e Van Laar hanno studiato teoricamente la dipendenza tra le quantità critiche delle sostanze disciolte. Van't Hoff (1903) ha trovato che l'aumento molecolare della temperatura critica doveva essere proporzionale al peso molecolare del mezzo solvente. Se  $\theta$  è la temperatura critica della soluzione,  $\theta_0$  quella del solvente puro e se ci sono  $s$  grammi di sostanza in  $L$  grammi di solvente, si ha

$$\theta - \theta_0 = k \frac{sMT_c}{M_1L} \quad (13.118)$$

essendo  $M$  il peso molecolare e  $T_c$  la temperatura critica assoluta del solvente,  $M_1$  il peso molecolare della sostanza disciolta. Il fattore di proporzionalità deve essere sempre  $k = 3$ .

Büchner (1906) ha studiato la  $CO^2$  liquida e ha trovato un valore vicino a 3 per  $k$ . Tsentnerschwer e Pakalmeet (1906) hanno poi svolto ricerche sulle soluzioni in etere etilico e hanno determinato non solo  $\theta$ , ma anche la pressione critica  $\pi$ ; hanno riconosciuto che

$$\pi = \pi_0 + k_1 c \quad (13.119)$$

dove  $\pi_0$  si riferisce al solvente puro e  $c$  indica la concentrazione molecolare. Poiché si può evidentemente scrivere la (53,d) nella forma

$$\theta = \theta_0 + k_2 c$$

si ha pure

$$\pi = \pi_0 + A(\theta - \theta_0) \quad (13.120)$$

dove  $A = k_1 : k_2$ ; si ha  $A = 0,37$  per le soluzioni di di trifenilmetano in etere etilico. Tsentnerschwer e Kalnine (1908) hanno studiato le soluzioni in pentano e hanno trovato  $A = 0,33$ ; si ha  $k_1 = 455$ ,  $k_2 = 135$  come valori medi per 7 sostanze testate. In precedenza, Tsentnerschwer (1907) aveva pubblicato uno studio sulle soluzioni in cloruro di metile, etere etilico e alcol metilico; riconobbe che le teorie di Van't Hoff Van Laar forniscono solo valori approssimati. Infine lo stesso scienziato (1909) ha studiato il volume e la densità critiche di diverse soluzioni e trovato che la densità, in prossimità dello stato critico, aumenta tanto più quanto è meno volatile la sostanza disciolta.

Abbiamo considerato, negli ultimi tre paragrafi, i fenomeni critici che si manifestano nel passaggio dallo stato liquido allo stato gassoso. Vedremo, nel prossimo Capitolo, che la nozione di stato critico può essere generalizzata e studieremo, in particolare, i fenomeni critici in miscele di liquidi.

## 9. Teorie degli stati corrispondenti

Per confrontare le proprietà di diverse sostanze, esse si prendono solitamente alla stessa temperatura  $t$  alla stessa pressione  $p$ , oppure al loro punto di ebollizione, mentre la tensione del vapore saturo è la stessa. Ci si può chiedere se tali metodi di confronto siano davvero razionali e se non si debbano considerare le proprietà delle sostanze prese sotto altri stati corrispondenti. Esperienze in questa direzione si trovano nelle opere di Bétancourt, Dalton, Faraday, Clausius e Dühring.

La teoria degli stati corrispondenti, nella sua forma attuale, è dovuta a Van der Waals. Il suo punto di partenza è l'idea che gli stati critici debbano essere effettivamente considerati, per tutte le sostanze, come stati identici o corrispondenti. Stabiliamo, per ogni sostanza, scale di temperatura assoluta, pressione e volume, prendendo come unità i valori  $273 + \theta$ ,  $\pi$  e  $\varphi$  di queste grandezze allo stato critico. Se  $T, p, v$  sono rispettivamente la temperatura assoluta, la pressione e il volume, per qualsiasi stato di una data sostanza, nelle nuove scale la temperatura assoluta  $m$ , la pressione  $\varepsilon$  e il volume  $n$  saranno determinati dalle relazioni

$$m = \frac{T}{273 + \theta} \quad \varepsilon = \frac{p}{\pi} \quad n = \frac{v}{\varphi} \quad (13.121)$$

$m, \varepsilon, n$  sono allora grandezze numeriche, che non dipendono più dalla scelta delle unità e che si chiama temperatura ridotta, pressione ridotta e volume ridotto. Supponiamo che l'equazione di Van der Waals

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT \quad (13.122)$$

sia applicabile a una sostanza data. Le formule (54) danno  $T = m(273 + \theta)$ ,  $p = \pi\varepsilon$ ,  $v = n\varphi$ , o, dalla (49,a)

$$T = \frac{8am}{27bR} \quad p = \frac{\varepsilon a}{27b^2} \quad v = 3nb \quad (13.123)$$



Portando le (56) nella (55), si vede che  $a, b, R$  scompaiono e rimane l'equazione ridotta

$$\left(\varepsilon + \frac{3}{n^2}\right)(3n - 1) = 8m \quad (13.124)$$

o

$$\varepsilon = \frac{8m}{3n - 1} - \frac{3}{n^2} \quad (13.125)$$

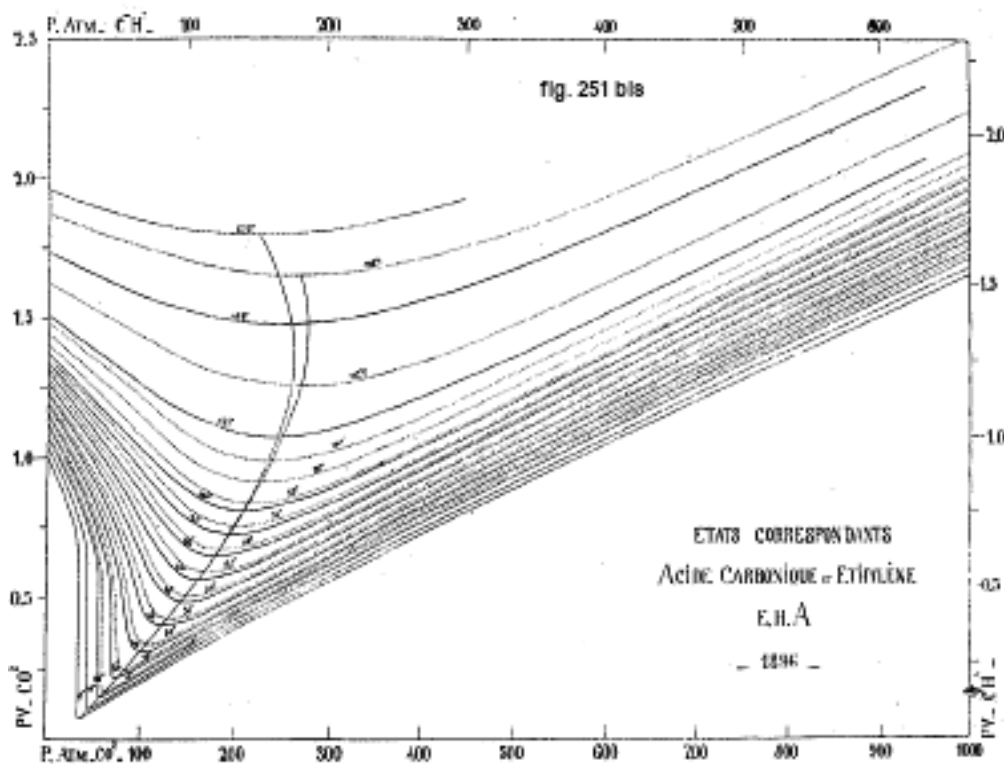
In questa equazione entrano solo la temperatura ridotta  $m$ , la pressione ridotta  $\varepsilon$  e il volume ridotto  $n$ , e non c'è nessuna grandezza che caratterizza la sostanza data o la differenzia dalle altre sostanze. L'equazione (57) è l'equazione di stato per tutte le sostanze alle quali è applicabile la formula di Van der Waals. Vedremo che molte delle conseguenze che derivano da questa equazione o da altre relazioni ottenute introducendo le grandezze  $m, \varepsilon, n$ , sono confermate non solo per i vapori, ma anche per i liquidi. Uno studio molto completo, ma puramente matematico, dell'equazione (58) è stato fatto da Hilton (1901).

L'equazione (57) mostra che se sono date due delle tre quantità  $m, \varepsilon, n$ , la terza ha lo stesso valore per tutte le sostanze, cioè, per esempio, alle stesse temperature e pressioni ridotte, tutte le sostanze occupano gli stessi volumi ridotti. La quantità di sostanza che si assume ovviamente non ha alcun ruolo. Si chiamano stati corrispondenti quelli di due sostanze per le quali  $m, \varepsilon, n$ , hanno gli stessi valori. È chiaro che gli stati critici ( $m = 1, \varepsilon = 1, n = 1$ ) sono stati corrispondenti. Dalla formula (57) segue la seguente legge:

*Legge 1. - Se si prendono come coordinate il volume ridotto  $n$  e la pressione ridotta  $\varepsilon$ , si ottengono le stesse isoterme per tutte le sostanze, queste isoterme corrispondenti a temperature ridotte  $m$  costanti.*

Questa legge fu verificata da Amagat (1896) e Raveau (1897), confrontando le isoterme ridotte di varie sostanze, prima  $CO^2$ , aria ed etere, poi  $CO^2$  e  $C^2H^4$  (fig. 251bis). Amagat ha utilizzato il seguente metodo ottico estremamente ingegnoso. Ha tracciato dei reticoli ordinari di isoterme delle due sostanze ( $p = f(v)$  o  $pv = F(v)$ ) e ne ha preso due prove trasparenti su vetro (da 0,01 m di lato); ha proiettato questi negativi uno sull'altro, allo stesso tempo ha prodotto l'equivalente di una contrazione lungo un asse mediante una rotazione attorno all'altro asse e ha variato le dimensioni della proiezione sul primo negativo regolando la distanza dell'obiettivo di proiezione; la coincidenza delle isoterme così ridotte poteva essere apprezzata mediante un oculare opportunamente posizionato. Queste operazioni sono state effettuate senza difficoltà per mezzo di dispositivi abbastanza semplici montati su un banco ottico. Raveau ha tracciato allo stesso modo le isoterme di due sostanze, ma prendendo  $\log v$  e  $\log p$  come coordinate. Le isoterme ridotte corrispondenti si ottengono in questo caso per semplice traslazione delle curve, le cui componenti lungo gli assi coordinati sono  $\log \varphi$  e  $\log \pi$ . Quando si conoscono, per una delle sostanze, le quantità critiche  $\theta, \varphi, \pi$ , si possono determinare queste grandezze per l'altra sostanza con uno di questi due metodi, poiché i punti critici devono coincidere. Amagat ha determinato in questo modo  $\theta, \varphi, \pi$  per etilene, etere e aria, partendo dai valori delle costanti critiche per la  $CO^2$ .

Happel (1904) ha riconosciuto che esistono diversi gruppi di sostanze, in cui le isoterme ridotte sono essenzialmente distinte. Così etere, benzene, ecc. sono sostanze le cui isoterme ridotte coincidono; sembra essere lo stesso con mercurio, argon, cripto e xeno, sostanze monoatomiche. Ma qui siamo in presenza di due gruppi diversi, perché, ad esempio, le isoterme ridotte del mercurio e dell'etere sono ben distinte.



Consideriamo ora le formule (15) e (16) che, utilizzando le equazioni di Van der Wals e Clausius-Maxwell, determinano la tensione  $p$  del vapore saturo, nonché i volumi specifici  $\sigma, s$  di questo vapore e del liquido. Indichiamo con  $p_1$  la tensione ridotta del vapore saturo, con  $\sigma_1, s_1$  i volumi ridotti del vapore e del liquido, e con  $m$ , come in precedenza, la temperatura ridotta. Si ha allora, vedi (49,a),

$$p = p_1 \pi = \frac{p_1 a}{27b^2} \quad \sigma = \sigma_1 \varphi = 3\sigma_1 b \quad s = s_1 \varphi = 3s_1 b$$

$$T = m(273 + \theta) = \frac{8ma}{27bR}$$

Introduciamo questi valori nelle equazioni (15) e (16); viene

$$\begin{cases} \left(p_1 + \frac{3}{\sigma_1 s_1}\right)(\sigma_1 - s_1) = \frac{8}{3}m \log \frac{3\sigma_1 - 1}{3s_1 - 1} \\ \left(p_1 + \frac{3}{\sigma_1^2}\right)(3\sigma_1 - 1) = 8m \\ \left(p_1 + \frac{3}{s_1^2}\right)(3s_1 - 1) = 8m \end{cases} \quad (13.126)$$

In queste equazioni i coefficienti  $a, b, R$  sono nuovamente scomparsi; queste equazioni sono quindi le stesse per tutte le sostanze e possono essere utilizzate per determinare  $p_1, \sigma_1, s_1$  in funzione della temperatura ridotta  $m$ . Clausius, Planck, Ziloff, Stoliétoff (1882), Riecke (1894), Kamerlingh Onnes (1900), Hilton (1901), Batschinski (1902) e Dalton (1907) hanno mostrato come si possa, con l'aiuto di poche grandezze ausiliarie, risolvere le equazioni (59), quando viene assegnato  $m$ . Questi scienziati hanno calcolato tabelle valide per tutte le sostanze e danno, per una serie di valori dati della temperatura ridotta  $m = T : T_c$ , le grandezze ridotte  $p_1, \sigma_1, s_1$ . A titolo esemplificativo, indicheremo alcuni dei numeri calcolati da Dalton;

| $m = T : T_c$ | $p_1 = p : \pi$ | $\sigma_1 = \sigma : \varphi$ | $s_1 = s : \varphi$ |
|---------------|-----------------|-------------------------------|---------------------|
| 1             | 1               | 1                             | 1                   |
| 0,9           | 0,64700         | 0,60339                       | 2,3487              |
| 0,8           | 0,38335         | 0,51741                       | 4,1725              |
| 0,7           | 0,20046         | 0,46719                       | 7,8113              |
| 0,6           | 0,64700         | 0,43262                       | 16,730              |
| 0,5           | 0,38335         | 0,40675                       | 54,984              |
| 0,4           | 0,64700         | 0,38641                       | 203,63              |
| 0,3           | 0,38335         | 0,36980                       | 2505,9              |
| 0,2           | 0,20046         | 0,35584                       | 448520              |

Risolte le equazioni precedenti. supponiamo di aver ottenuto

$$p_1 = f_1(m) \quad \sigma_1 = f_2(m) \quad s_1 = f_3(m) \quad (13.127)$$

Queste tre funzioni  $f_1, f_2, f_3$  sono le stesse per tutte le sostanze: ne segue una serie di conseguenze notevoli. Dalla prima equazione (60) si può enunciare la seguente legge:

LEGGE II. - *A parità di temperature ridotte, tutte le sostanze possiedono la stessa tensione di vapore saturo ridotta.*

Ramsay e Young hanno chiamato la curva  $p_1 = f_1(m)$  la *curva ortometrica*.

La seconda equazione (60) fornisce un'altra legge:

LEGGE III. - *A parità di temperatura ridotta, tutte le sostanze possiedono lo stesso volume ridotto di vapore saturo.*

Infine, dalla terza equazione (60), supponendo che le nostre deduzioni si applichino ai liquidi, abbiamo la quarta legge:

LEGGE IV. - *A uguali temperature ridotte, tutte le sostanze possiedono, a saturazione, lo stesso volume ridotto di liquido.*

Se eliminiamo  $m$  tra la prima equazione (60) e la seconda, allora tra la prima e la terza otteniamo

$$\sigma_1 = F_1(p_1) \quad s_1 = F_2(p_1) \quad (13.128)$$

dove  $F_1, F_2$  sono le stesse funzioni per tutte le sostanze. Si può quindi enunciare la legge seguente:

LEGGE V. - *Se si prendono per coordinate il volume ridotto e la pressione ridotta, si ottiene, per tutte le sostanze, la stessa curva limite* (AKB in figura 245).

La legge II  $p_1 = f_1(m)$ , dove  $p_1$  è la tensione ridotta di vapore saturo e  $m$  la temperatura ridotta, è stata verificata da Van der Waals. Daremo qualche esempio, ponendo  $\theta + 273 = T_c$ . Per  $SO^2$ , si ha  $T_c = 428,4^\circ$ ,  $\pi = 78,9 atm$ ; per l'etere  $T'_c = 463^\circ$ ,  $\pi' = 36,9 atm$ . Si sa inoltre che alla temperatura  $T = 412,9^\circ$ , la tensione di vapore dell'acido solforoso è  $p = 60 atm$ . La tensione di vapore ridotta è  $p_1 = 60 : 78,8 = 0,7605$ , la temperatura ridotta  $m = 412,9 : 428,4 = 0,964$ . Per l'etere, la stessa tensione di vapore ridotta  $p'_1 = p_1 = 0,7605$  si riferisce alla tensione reale di vapore  $p' = p_1 \pi = 0,7605 \times 36,9 = 28,4 atm$ . La tensione di vapore dell'etere alla temperatura  $T' = 445,8^\circ$  raggiunge effettivamente questo valore, come mostrano le tabelle di Zaiontschewski. La temperatura ridotta  $m'$  è  $445,8 : 463 = 0,963$ ; vediamo quindi che  $m' = m$ , quando  $p'_1 = p_1$ . Molte verifiche analoghe della legge II sono state compiute da Nadiéshdine, Natanson e Guye.

Indichiamo la normale temperatura di ebollizione di una sostanza con  $T_s$ . Poiché le pressioni critiche di molte sostanze non sono molto diverse, dalla legge II segue che *il rapporto  $h$  tra la temperatura assoluta di ebollizione e la temperatura assoluta critica*

$$\frac{T_s}{T_c} = h \left( = \frac{2}{3} \right)$$

*deve avere circa lo stesso valore per un grande numero di sostanze.* Infatti, il rapporto  $h$  è compreso tra 0,56 (per  $CS^2$ ) e 0,73 (per  $HCl$ ); il suo valore medio è circa  $2/3$ . Kourbatoff (1908)

ha trovato che  $h$  è più piccolo per i corpi di piccolo peso molecolare e che aumenta con regolarità, nelle serie omologhe, con il peso molecolare. Invece di  $p_1 = f_1(m)$ , si può scrivere

$$F\left(\frac{p}{\pi}, \frac{T}{T_c}\right) = 0 \quad (13.129)$$

poiché  $p_1 = p/\pi$  e  $m = T/T_c$ . Van der Waals ha trovato per questa equazione la forma empirica

$$\log \pi - \log p = f \frac{T_c - T}{T} \quad (13.130)$$

dove  $f$  deve essere lo stesso fattore per tutte le sostanze. Se usiamo i logaritmi naturali, si deve avere, secondo Van der Waals (1904), circa  $f = 4$ , mentre in realtà si ha circa  $f = 7$ . L'equazione (63) è stata verificata da molti autori e modificata in vari modi, prima da Ramsay (1894) e da Guye (1894). Quest'ultimo ha trovato che  $f$  varia tra 2,5 e 3,3 per sostanze diverse, quando si prendono i logaritmi ordinari e che  $f$  non è costante per una data sostanza, ma dipende dalla temperatura  $T$ . Guye e Mallet (1902) hanno poi riconosciuto che, per molte sostanze,  $f$  oscilla intorno al valore medio  $f = 3,1$ ; ma questo avviene solo per le sostanze normali, mentre per le sostanze anomale, cioè i polimeri, si ottengono valori più alti.

Anche Happel (1904) ha trovato che  $f$  ha valori diversi per diversi gruppi di corpi. Così ha ottenuto  $f = 2,25$  per l'argon,  $f = 2,39$  per il cripto,  $f = 2,38$  per lo xeno; al contrario, per benzene, etere e sostanze analoghe è compreso tra 2,8 e 3,0. Poiché il mercurio appartiene al gruppo dell'argon, è stato in grado di calcolare, utilizzando la formula (63), le quantità critiche di Hg. Happel ha inoltre scoperto che  $f$  è una funzione della temperatura ridotta. Per le sostanze anomale si riscontrano valori significativamente più alti, ad esempio  $f = 3,26$  per l'acqua,  $f = 3,48$  per l'acido acetico,  $f = 3,91$  per l'alcol etilico,  $f = 4,17$  per l'alcool isobutilico. Nernst ha calcolato  $f = 1,83$  per l'idrogeno,  $f = 4,05$  per l'alcol etilico.

In tempi recenti Nernst, Jüptner e Rudolf in particolare si sono occupati dell'equazione (63).

Nel suo primo lavoro (1906), Jüptner ha scoperto che, all'aumentare della temperatura,  $f$  prima si riduce, raggiunge un minimo e poi aumenta. Sia  $\Theta$  la temperatura ridotta  $T : T_c$  e  $\Theta_1$  il valore di  $\Theta$  per il quale  $f$  raggiunge il suo minimo  $f_1$ ; sia inoltre  $f - f_1 = \Delta f$ . Rappresentando  $\Delta f$  in funzione di  $\Theta$ , si ottiene una retta per  $\Theta < \Theta_1$  e un arco di cerchio per  $\Theta > \Theta_1$ . Si riconosce che tutti questi archi di cerchio si intersecano alla temperatura critica ( $\Theta = 1$ ) in uno stesso punto, che è posto tra  $\Delta f = 0,2$  e  $\Delta f = 0,3$ . Per la benzene fluorata, si ha  $f_1 = 2,89$ ,  $\Theta_1 = 0,690$ ; per Hg si ha  $f = 2,25$ ,  $\Theta = 0,33$ ; per  $CO^2$ , si ha  $f_1 = 2,750$ ,  $\Theta_1 = 0,747$ . In uno studio ulteriore, Jüptner (1907) ha introdotto la formula

$$f = f_0 - a\Theta + \frac{b}{1 - \Theta} \quad (13.131)$$

Si ha, per esempio

$$\begin{array}{ll} \text{per Hg} & f = 2,2032 - 0,5974\Theta + \frac{1,1720}{1 - \Theta} \\ \text{per } H^2 & f = 1,1208 - 1,2251\Theta + \frac{0,4217}{1 - \Theta} \\ \text{per } H^2O & f = 3,4806 - 0,4727\Theta + \frac{0,0153}{1 - \Theta} \end{array}$$

Alle basse temperature, si può porre nell'ultimo termine  $\Theta = 0$  e si ottiene la formula  $f = f'_0 - a\Theta$  dove  $f'_0 = f_0 + b$ . Nei dintorni della temperatura critica  $T_c$ , (63,a) porta a valori molto grandi di  $f$ ; Jüptner (1908) ha spiegato questo risultato facendo osservare che la formula (63), che si può scrivere  $\log \pi - \log p = f \frac{1 - \Theta}{\Theta}$ , e la formula (63,a) per  $T = T_c$ , cioè  $\Theta = 1$ , danno il valore  $\log \pi - \log p = -b$ , mentre si deve avere  $\log \pi - \log p = 0$ ; ha aggiunto di conseguenza un nuovo termine:

$$f = f_0 - a\Theta + \frac{b}{1 - \Theta} \left\{ 1 - \frac{\Theta}{e(1 - \Theta) + 1} \right\} \quad (13.132)$$

Per la benzene fluorata ( $C^6H^5Fl$ ),  $CO^2$  e  $AzH^3$ , si ottengono così valori che sono in accordo molto bene con quelle osservate. Rudorf ha studiato in due memorie le proprietà dei gas rari (Ar, Kr, Xe, Ne) e ha dato (1910) i valori seguenti: per il cripto  $f = 2,371$ , per lo xeno  $f = 2,320$ .

Altri autori hanno verificato sperimentalmente la formula (63), in particolare Mortzun (1900), che ha studiato la formula proposta da Dutoit

$$\sqrt[50]{\frac{\pi}{p}} - 1 = f \frac{T_c - T}{T} \quad (13.133)$$

e ha trovato un accordo molto buono per  $SH^2$ ,  $AzO$ ,  $C^6H^5Fl$ ,  $CCl^4$  e altre sostanze.

Nernst (1906) ha introdotto la formula seguente:

$$\log \pi - \log p = 1,75 \log \frac{T_c}{T} + \alpha \left\{ \left( \frac{T_c}{T} - 1 \right) - \frac{1}{2,36} \left( 1 - \frac{T}{T_c} \right) \right\} \quad (13.134)$$

La costante  $\alpha$  ha i valori seguenti:

|                 |      |        |       |        |          |         |      |        |               |
|-----------------|------|--------|-------|--------|----------|---------|------|--------|---------------|
| $H^2$           | Ar   | $Az^2$ | $O^2$ | $CO^2$ | $ChCl^3$ | $AzH^3$ | HCl  | $H^2O$ | $(C^2H^5)^2O$ |
| $\alpha = 1,65$ | 2,15 | 2,47   | 2,53  | 2,94   | 3,12     | 3,24    | 2,82 | 3,53   | 3,32          |

Bingham (1906) ha verificato (1906) ha verificato la formula (63,d) per oltre 100 sostanze e ha sempre constatato un accordo molto buono.

Le leggi III e IV sono state verificate da Mathias. Secondo queste leggi, i volumi ridotti  $\sigma_1$  e  $s_1$  del vapore saturo e del liquido devono essere gli stessi per tutte le sostanze, a parità di temperatura ridotta  $m$ . Ne consegue che anche le densità ridotte  $\delta_1$  e  $d_1$ , cioè i rispettivi rapporti tra le densità  $\delta$  e  $d$  del vapore e del liquido e la densità  $D$  per la temperatura critica, devono essere uguali, per tutte le sostanze, a temperature ridotte  $m$  uguali, in modo da poter scrivere

$$\delta_1 = \frac{\delta}{D} = F_1(m) \quad d_1 = \frac{d}{D} = F_2(m) \quad (13.135)$$

Si ha quindi

$$\delta = DF_1(m) \quad d = DF_2(m) \quad (13.136)$$

La densità  $\delta$  del vapore saturo e la densità  $d$  del liquido sono espresse, per tutti i corpi, dalle stesse funzioni della temperatura ridotta. Queste funzioni cambiano solo con le sostanze per il fattore di proporzionalità, che deve essere esso stesso proporzionale alla densità critica. Mathias ha preso per  $\delta$  e  $d$  espressioni empiriche della forma

$$\delta = A \left( 1 - m - a\sqrt{1 - m + b^2} \right) \quad (13.137)$$

$$d = B \left( m - c + h\sqrt{1 - m} \right) \quad (13.138)$$

in cui  $A, a, b, B, c, h$  sono costanti determinate sperimentalmente. Mathias ha effettivamente ottenuto, per i vapori di  $CO^2$ ,  $Az^3O$ ,  $SO^2$ ,  $C^2H^4$ ,  $HCl$  ed etere, valori di  $a, b$  molto vicini tra loro; ha inoltre trovato per  $\delta$  la formula generale

$$\delta = A1 - m - 1,13\sqrt{1 - m + (0,579)^2} \quad (13.139)$$

Per  $CO^2$  e  $SO^2$  liquidi, i coefficienti  $c$  e  $h$  sono circa uguali; si ha, per queste sostanze

$$d = B \left( m - 0,569 + 1,66\sqrt{1 - m} \right)$$

Nel capitolo XII, § 9, abbiamo già parlato di alcune ricerche di Mathias, dove la temperatura ridotta  $T_c/T$  gioca un ruolo.

Anche le leggi II, III e IV sono state verificate da Young in un importante studio applicato a un gran numero di sostanze. Non citeremo i valori numerici da lui ottenuti, limitandoci a notare che le leggi precedenti sono state generalmente confermate, ma che, tuttavia, in certi casi sono apparse notevoli deviazioni, dovute forse al fatto che la sostanza studiata non era omogenea (polimerizzazione, dissociazione). Guye, Van deer Waals, e in particolare Bogaiewski (1897) si sono occupati di cercare le cause di queste discrepanze; quest'ultimo ha studiato soprattutto, in un ampio lavoro, l'influenza della costituzione chimica della sostanza sulle deviazioni relative alle leggi della teoria degli stati corrispondenti. Ha trovato che a temperature molto lontane da quella critica, queste leggi spesso cessano di essere esatte, a causa della polimerizzazione della sostanza.

Se, nell'equazione (60)  $s_1 = f_3(m)$ , si introducono le espressioni  $m = \frac{T}{T_c}$  e  $s_1 = \frac{s}{\varphi}$  e si indica il volume del liquido con  $v$ , invece di  $s$ , si ottiene

$$v = \varphi_3 \left( \frac{T}{T_c} \right)$$

ciò che dà

$$\frac{\Delta v}{v} = \frac{f'_3 \left( \frac{T}{T_c} \right)}{f_3 \left( \frac{T}{T_c} \right)} \cdot \frac{\Delta T}{T_c} \quad (13.140)$$

Si deduce la seguente legge:

LEGGE VI. - L'aumento relativo di volume dei liquidi per riscaldamento è uguale per tutti i liquidi, se il riscaldamento inizia a temperature ridotte uguali, per proseguire fino a temperature ridotte uguali. Infatti i rapporti  $\Delta v : v$  sono uguali, quando  $T : T_c$  e  $\Delta T : T_c$ , di conseguenza anche  $(T + \Delta T) : T_c$  sono gli stessi rapporti per tutte le sostanze.

Questa legge permette di calcolare la dilatazione termica di un liquido, conoscendo la dilatazione termica di un altro liquido, nonché le due temperature critiche. Se si ammette che il volume di uno dei liquidi è  $v_1 = 1 + a_1 t + b_1 t^2 + c_1 t^3$ , quello dell'altro  $v_2 = 1 + a_2 t + b_2 t^2 + c_2 t^3$ , si può calcolare  $a_1, b_1, c_1$  conoscendo  $a_2, b_2, c_2$  e le temperature critiche dei due liquidi. Van der Waals ha calcolato  $a_1, b_1, c_1$  per l'etere assegnando a  $a_2, b_2, c_2$ , i valori numerici che aveva determinato direttamente per sei diversi liquidi ( $CS^2$ , cloroformio, cloruro di etile, ecc.). Ha ottenuto così sei valori numerici per ciascuna delle quantità  $a_1, b_1, c_1$ . I valori numerici calcolati di  $a_1$  erano molto vicini tra loro, così come il valore della dilatazione dell'etere misurato direttamente.

Chiamiamo il coefficiente di dilatazione la grandezza

$$\alpha = \frac{1}{v} \frac{\Delta v}{\Delta T}$$

la (69) dà

$$\alpha T_c = F \left( \frac{T}{T_c} \right) \quad (13.141)$$

Possiamo quindi ancora formulare la legge VI nel modo seguente: *a parità di temperatura ridotta, il prodotto del coefficiente di dilatazione per la temperatura critica assoluta è lo stesso per tutte le sostanze.*

Abbiamo precedentemente introdotto la formula, vedi (11-25,c)

$$\rho = AT(\sigma - s) \frac{\partial p}{\partial t}$$

dove  $\rho$  è il calore latente di vaporizzazione,  $p$  la tensione di vapore saturo. Se si pone  $T = mT_c$ ,  $\sigma = \varphi\sigma_1$ ,  $s = \varphi s_1$ .  $\partial p = \pi \partial p_1$ ,  $\partial t = \partial T = T_c \partial m$ , si ottiene

$$\frac{\rho}{T_c} = Am(\sigma_1 - s_1) \frac{\pi \varphi \partial p_1}{T_c \partial m}$$

Sostituendo  $\pi, \varphi$  e  $T_c = 273 + \theta$  con i valori della (49,a), si ha

$$\frac{\rho}{T_c R} = \frac{3}{8} A m (\sigma_1 - s_1) \frac{\partial p_1}{\partial m}$$

La grandezza  $R$  è inversamente proporzionale al peso molecolare  $\mu$ ; si può quindi scrivere

$$\frac{\rho \mu}{T_c} = C m (\sigma_1 - s_1) \frac{\partial p_1}{\partial m}$$

essendo  $C$  un fattore costante. Dalle leggi I, II, e III, il secondo membro è una funzione della temperatura ridotta che rimane la stessa per tutte le sostanze, di conseguenza

$$\frac{\rho \mu}{T_c} = \Phi(m) \quad (13.142)$$

cioè,

LEGGE VII. - *A parità di temperature ridotte, il prodotto del calore latente di vaporizzazione per il peso molecolare, diviso per la temperatura critica assoluta, è la stesso per tutte le sostanze.* Le grandezze  $\mu$  e  $T_c$  sono costanti per una data sostanza, e si può quindi scrivere  $\rho = C \Phi(m)$ , essendo  $C$  una costante che dipende dalla natura del corpo. Sia  $T_s$  la temperatura di ebollizione a pressione normale e  $\rho$  il calore di vaporizzazione a questa temperatura. Si può ora scrivere la (70) nella forma

$$\frac{\rho \mu}{T_c} = \frac{T_c}{T_s} \Phi\left(\frac{T_s}{T_c}\right)$$

ma dalla (62),  $T_s : T_c$  ha lo stesso valore (circa  $2/3$ ) per molte sostanze; si ha pertanto

$$\frac{\rho \varphi}{T_s} = k$$

dove  $k$  è approssimativamente lo stesso numero per le varie sostanze. Ritroviamo così la formula (24) di Trouton, Cap. XI, § 4, che è quindi solo un caso particolare della formula (70). Da ciò che deriva la seguente legge:

LEGGE VIII. - *Il calore latente di vaporizzazione è nella stessa dipendenza, per tutte le sostanze, dalla temperatura ridotta.*

Se, alle temperature  $m_1, m_2$ , i calori latenti di vaporizzazione di una sostanza sono rispettivamente  $\rho_1, \rho_2$ , quelli dell'altra sostanza  $\rho'_1, \rho'_2$ , si ha  $\rho_1 : \rho_2 = \rho'_1 : \rho'_2$ .

La legge VII è stata verificata da Van der Waals, che ha trovato i seguenti valori

|                          | Acqua | Etere | Acetone | Cloroformio | $CCl^4$ | $CS^2$ |
|--------------------------|-------|-------|---------|-------------|---------|--------|
| $p =$                    | 7,5   | 1     | 1,41    | 1,49        | 1,57    | 2,03   |
| $\rho =$                 | 489   | 90    | 126,5   | 60          | 45      | 82     |
| $\frac{\rho \mu}{T_c} =$ | 1,35  | 1,31  | 1,44    | 1,35        | 1,34    | 1,15   |

I valori di  $\rho$  sono i calori latenti di vaporizzazione a temperature ridotte  $m$  uguali e quindi a diverse temperature  $t$ ; invece di queste ultime sono state indicate le tensioni  $p$  (in atmosfere) dei vapori saturi a queste temperature  $t$ .

La legge VIII non è stata ancora oggetto di specifica verifica. Le formule puramente empiriche, che si usano per esprimere  $\rho$  in funzione di  $t$ , non concordano con questa legge.

Abbiamo appena fatto conoscere le leggi più importanti e più interessanti a cui porta la teoria degli stati corrispondenti. Ma molte altre leggi, che si riferiscono anche a temperature ridotte, sono state stabilite anche da diversi autori. Ne citeremo alcune.

Dieterici (1901) ha trovato empiricamente che, in una vaporizzazione isoterma, il lavoro esterno ha un massimo alla temperatura ridotta 0,77. Stefan Meyer (1902) ha mostrato che

una tale legge può essere stabilita teoricamente, ma ha ottenuto in questo modo la temperatura ridotta 0,7.

Wroblenski (1888) ha enunciato la seguente proposizione: le tensioni alle quali, a temperature corrispondenti, il prodotto  $pv$  è minimo per gas diversi, hanno gli stessi valori ridotti.

Darzens (1896) ha trovato che la differenza tra le entropie molecolari (entropia moltiplicata per il peso molecolare) relative a due stati A e B è la stessa per tutti i corpi di struttura molecolare simile, quando si considerano gli stati corrispondenti, nel caso di calori specifici indipendenti dalla temperatura.

Young ha stabilito che  $pv\mu/T$ , dove  $\mu$  indica il peso molecolare,  $p$  la tensione di vapore saturo, e  $v$  il volume specifico di questo vapore alla temperatura  $T$ , ha lo stesso valore per tutti i corpi negli stati corrispondenti.

Leduc ha mostrato sperimentalmente che, per i gas che seguono la legge degli stati corrispondenti, la capacità termica molecolare, sia a volume costante che a pressione costante, è la stessa per i gas della stessa atomicità presi negli stati corrispondenti.

Dan. Berthelot si è occupato in una serie di lavori della questione degli stati corrispondenti e ha stabilito diverse nuove proposizioni. Ha usato, ad esempio, la seguente espressione per la densità  $d$  di un liquido:

$$\frac{d}{d_c} = 2 \left( 2 - \frac{T}{T_c} \right)$$

dove  $d_c$  è la densità critica.

Kamerlingh Onnes (1894) ha mostrato che, negli stati corrispondenti, si ha per diverse sostanze

$$\eta \sqrt[6]{\frac{T_c}{M^3 \pi^4}} = C \quad (13.143)$$

dove  $\eta$  è il coefficiente di attrito interno,  $M$  il peso molecolare. La costante  $C$  oscilla nelle sostanze normali tra 0,38 e 0,68 (per  $T = 0,58T_c$ ).

Guye (1890) ha trovato la seguente relazione

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} = k \frac{T_c}{\pi} \quad (13.144)$$

essendo  $n$  l'indice di rifrazione, e tutto il membro di sinistra il potere di rifrazione molecolare (Volume II) della sostanza. Per molte sostanze,  $k$  è compreso tra 1,8 e 2,0; è minore (e scende fino a 1,1) per una sostanza anomala. Leduc ha riconosciuto che si potevano dividere tutti i gas in tre gruppi, dove, negli stati corrispondenti, tutti i gas dello stesso gruppo hanno lo stesso volume molecolare,

Gilbault ha stabilito diverse proposizioni relative alla comprimibilità delle soluzioni saline negli stati corrispondenti.

Infine Bakker (1896) ha formulato anche una serie di leggi, che derivano dalla teoria degli stati corrispondenti e riguardano il calore latente interno di vaporizzazione, i calori specifici, l'entropia, l'energia, l'energia libera e la velocità del suono. Citeremo qui solo due di queste leggi: negli stati corrispondenti i calori specifici sono inversamente proporzionali ai pesi molecolari; negli stati corrispondenti, le velocità del suono sono direttamente proporzionali alle temperature critiche e inversamente proporzionali ai pesi molecolari.

## 10. Formule Amagat. Generalizzazione della teoria degli stati corrispondenti

Con considerazioni puramente geometriche sui reticoli, Amagat ha mostrato che, per due corpi i cui reticoli possono essere resi sovrapponibili (legge I), si arriva ai seguenti risultati, senza essere



costretti a prendere come unità gli elementi critici, ma in un modo generale gli elementi di due punti corrispondenti qualsiasi:

1. Se  $(p, v, T)$  e  $(p_1, v_1, T_1)$  sono due punti qualsiasi del primo reticolo, e  $(p', v', T')$ ,  $(p'_1, v'_1, T'_1)$  i punti corrispondenti del secondo reticolo, si ha

$$\frac{pv}{T} = k \frac{p'v'}{T'} \quad \frac{p_1v_1}{T_1} = k \frac{p'_1v'_1}{T'_1} \quad (13.145)$$

Il coefficiente  $k$  diviene uguale all'unità, quando i reticoli si riferiscono ai pesi molecolari. Queste formule generalizzano la legge enunciata da Young per i vapori saturi.

2. Si ha, per gli stessi punti

$$\frac{p}{p_1} = \frac{p'}{p'_1} \quad \frac{v}{v_1} = \frac{v'}{v'_1} \quad \frac{T}{T_1} = \frac{T'}{T'_1} \quad (13.146)$$

Amagat ha notato poi che il coefficiente di dilatazione, il coefficiente di comprimibilità, il calore latente di vaporizzazione, il calore latente di espansione, la differenza dei due calori specifici, ecc. si esprimono tutte mediante funzioni omogenee di  $p, v, T$ ; ha dedotto i seguenti risultati.

Siano  $\Gamma, \Gamma_1, \Gamma'$  e  $\Gamma'_1$  i valori di uno stesso coefficiente per due punti del primo reticolo e per i due corrispondenti punti del secondo; si ha

$$\frac{\Gamma}{\Gamma_1} = \frac{\Gamma'}{\Gamma'_1} = \frac{p^m v^n T^s}{p_1^m v_1^n T_1^s} = \frac{p'^m v'^n T'^s}{p'_1^m v'_1^n T'_1^s} \quad (13.147)$$

essendo  $p^m v^n T^s$  le dimensioni del coefficiente considerato.

Queste relazioni permettono di scrivere immediatamente e nelle loro varie forme tutte le leggi degli stati corrispondenti, eccetto quelle relative ai calori specifici di cui si parlerà più avanti.

Così, per i coefficienti di dilatazione a pressione o volume costante  $\alpha = \frac{1}{v} \frac{\partial v}{\partial t}$ ,  $\beta = \frac{1}{p} \frac{\partial p}{\partial t}$ , che sono di dimensione  $\frac{1}{T}$ , si avrà, tenendo conto della (72,a)

$$\frac{\alpha}{\alpha'} = \frac{\beta}{\beta'} = \frac{T'}{T} = \frac{p'v'}{pv}$$

da cui la legge VI enunciata in precedenza. Per il coefficiente di comprimibilità cubico  $\mu = \frac{1}{v} \frac{\partial v}{\partial p}$ , che ha la dimensione  $\frac{1}{p}$ , si avrà pure

$$\frac{\mu}{\mu'} = \frac{p'}{p} = \frac{vT'}{v'T}$$

Per il calore latente di vaporizzazione (molecolare)  $\lambda = AT(u' - u) \frac{\partial p}{\partial t}$ , di dimensione  $pv$ , si avrà

$$\frac{\lambda}{\lambda'} = \frac{pv}{p'v'} = \frac{T}{T'}$$

da cui la legge VIII. Per il calore latente di dilatazione  $l = AT \frac{\partial p}{\partial t}$  di dimensione  $p$ , si avrà

$$\frac{l}{l'} = \frac{p}{p'} = \frac{Tv'}{T'v}$$

Per la differenza  $C - c$  dei due calori specifici di dimensioni  $\frac{pv}{T}$ , si ha

$$\frac{C - c}{C' - c'} = \frac{pv}{T} \cdot \frac{T'}{p'v'} = 1$$

nei punti corrispondenti, la differenza  $C - c$  è la stessa per tutti i fluidi. Si vedrà che è così anche per le discontinuità dei calori specifici ordinari a saturazione, quando si passa, sulla stessa

isoterma, dallo stato liquido allo stato di vapore, essendo queste discontinuità di dimensione  $p v / T$ .

Se, nelle relazioni (72,b),  $(p_1, v_1, T_1)$  e  $(p'_1, v'_1, T'_1)$  sono presi come unità,  $\frac{p}{p_1}, \frac{p'}{p'_1}, \frac{v}{v_1}, \frac{T}{T_1}, \frac{T'}{T'_1}$ , sono i valori ridotti e i risultati relativi allo stato di saturazione (Leggi II, III, IV) deducendone immediatamente, poiché i punti, dove le isoterme corrispondenti intersecano le curve di saturazione corrispondenti, sono punti corrispondenti, nei quali i valori ridotti di  $p$ , di  $v$  e di  $T$  sono gli stessi per ogni fluido.

CASO DI CALORE SPECIFICO ED ENTROPIA. - Nel caso dei calori specifici, occorre procedere diversamente. Consideriamo, ad esempio, il calore specifico  $C$  a pressione costante. Amagat parte dalla relazione

$$C - C_0 = AT \int_{p_0}^p \frac{\partial^2 v}{\partial t^2} dp = AT \int_{p_0}^p \varphi(p) dp$$

Notando che le piccole aree elementari  $\varphi(p) dp$  sono di dimensione  $p v / T$ , se ne conclude facilmente che le variazioni  $C - C_0$  tra limiti corrispondenti di pressione  $p_0, p, p'$  sono uguali; se quindi si prendono le variazioni dall'origine dei reticoli, dove i fluidi sono allo stato di gas perfetto, si arriva ai seguenti risultati: *Per i fluidi che seguono la legge degli stati corrispondenti, gli eccessi dei calori specifici molecolari sui valori limite presi da questi allo stato di gas perfetti sono uguali; di conseguenza, se i fluidi considerati hanno gli stessi calori specifici molecolari allo stato di gas perfetto in punti corrispondenti, i loro calori specifici molecolari sono uguali.*

Si ritrova così la legge sperimentale enunciata da Leduc. Da ciò risulta immediatamente la generalizzazione della legge relativa all'entropia, formulata da Darzens in un caso particolare.

Van der Waals, Kamerlingh Onnes, Curie, Natanson, Meslin, Berthelot e Sonine hanno generalizzato la teoria degli stati corrispondenti da un altro punto di vista, mostrando che essa può basarsi non solo sull'equazione di Van der Waals, ma anche su altre equazioni di forma molto più generale. Secondo Natanson, Curie e Berthelot, tutta questa teoria si può anche costruire, prendendo come unità di  $T, p, v$ , non i valori  $\theta, \pi, \varphi$  relativi allo stato critico, ma valori qualunque, che però devono riferirsi nelle diverse sostanze a stati corrispondenti. Siano, ad esempio,  $\theta_1, \pi_1, \varphi_1$  e  $\theta_2, \pi_2, \varphi_2$  le grandezze critiche relative agli stati corrispondenti  $T_1, p_1, v_1$  e  $T_2, p_2, v_2$ , di modo che  $p_1 : \pi_1 = p_2 : \pi_2, v : \varphi_1 = v_2 : \varphi_2, T_1 : (\theta_1 + 273) = T_2 : (\theta_1 + 273)$ ; si può prendere  $T_1, p_1, v_1$  e  $T_2, p_2, v_2$  come unità e le nuove grandezze ridotte saranno allora  $T : T_1, v : v_1, p : p_1$ , ecc.

Come abbiamo visto, le varie leggi che precedono sono verificate solo in misura limitata da fenomeni direttamente osservati. Diversi autori hanno quindi proposto di modificare la teoria degli stati corrispondenti, in modo da prolungarne in qualche modo la concordanza con la realtà. Citeremo da questo punto di vista un lavoro della Sig.ra K. Meyer, nata Bjerrum (1900), dove ha mostrato che un più ampio accordo tra teoria e osservazione si può ottenere, scegliendo come corrispondenti, per due sostanze, gli stati in cui le grandezze

$$\frac{T_c - T}{K} \quad \frac{\pi - p}{F} \quad \frac{\varphi - v}{Q} \quad (13.148)$$

assumono gli stessi valori;  $K, F, Q$  sono qui costanti proprie di ciascuna sostanza e possono essere considerate come costituenti un cambiamento di grandezze critiche quando  $K = T_c - a, F = \pi - b, Q = \varphi - c$ . Invece delle quantità  $m, \varepsilon, n$  nella (54), abbiamo ora, come caratteristiche degli stati corrispondenti, le grandezze

$$m' = \frac{T_c - T}{T_c - a} \quad \varepsilon' = \frac{\pi - p}{\pi - b} \quad n' = \frac{\varphi - v}{\varphi - c} \quad (13.149)$$

Per 25 sostanze studiate, si è riconosciuto che  $b = 0$ ; si ha quindi

$$\varepsilon' = 1 - \frac{p}{\pi} = 1 - \varepsilon$$

cioè, le nuove pressioni corrispondenti possono essere messe in coincidenza con quelle precedentemente adottate. Le nuove costanti  $a, c$  possono essere considerate come zeri di temperatura e volume, che sono propri di ciascuna sostanza. K. Meyer ha studiato 30 sostanze; in 25 di esse le isoterme  $\varepsilon' = f(n')$  relative alla stessa  $m'$  sono risultate identiche. Sono apparsi scostamenti per acqua, acido acetico e tre alcoli, ma sono probabilmente dovuti a una polimerizzazione crescente al diminuire della temperatura. K. Meyer (1910) ha pure studiato altre sostanze, in un nuovo lavoro, in particolare l'idrogeno, e ha determinato i corrispondenti zeri. Anche Guye e Mallet hanno confermato i risultati trovati da K. Meyer.

Dan. Berthelot ha pubblicato importanti ricerche sugli stati corrispondenti. Ha mostrato che l'equazione di stato (44, b), data da Lorentz, porta a un'equazione ridotta

$$\left(\varepsilon + \frac{3}{n^2}\right)(3n - 0,7 - 0,3m) = 8m \quad (13.150)$$

che  $p$  in buon accordo con le osservazioni. In un altro lavoro, ha fornito l'equazione

$$\left(\varepsilon + \frac{16}{13} \frac{1}{mn^2}\right)\left(n - \frac{1}{4}\right) = \frac{32}{9}m \quad (13.151)$$

Ha pure introdotto, in un modo analogo a K. Meyer, grandezze della forma

$$\frac{T-T_m}{T_c-T_m} \quad \frac{v-v_m}{v_c-v_m}$$

come temperatura e volumi ridotti;  $T_c$  e  $v_c = \varphi$  si riferiscono allo stato critico, mentre  $T_m, v_m$  sono costanti.

Invece della (74,a), Dan. Berthelot ha pure stabilito l'equazione più sviluppata

$$\left(\varepsilon + \frac{l}{n^2 + 2an + b}\right)\left(n - \frac{1}{A + \frac{1}{B\omega}}\right) = Cm \quad (13.152)$$

nella quale  $l, a, b, A, B, C$  sono costanti, che hanno gli stessi valori per tutte le sostanze; si ha  $C = \frac{32}{9}$ ,  $A = \frac{8}{3}$ ,  $B = 3$ .

Batschinski (1902) ha provato ad estendere la teoria degli stati corrispondenti alle sostanze anomale.



# 14 Equilibrio delle sostanze a contatto.

## Regole delle fasi. Soluzioni

### 1. Introduzione

Dobbiamo ancora considerare un gruppo di fenomeni molto importante. Alcuni li abbiamo già approfonditi; altri sono stati solo accennati e infine alcuni non sono ancora stati presi in considerazione. Il nostro scopo, inoltre, non è d'altronde quello di completare quanto detto in precedenza, con la descrizione di nuovi fenomeni, ma di *mostrare come si possa formare, assumendo un unico punto di vista e partendo da uno stesso principio generale, un raggruppamento molto esteso, in cui le proprietà e le leggi sono stabilite per mezzo di un certo segno caratteristico puramente esteriore*. Questo segno caratteristico comune è *il contatto immediato di sostanze di diversa natura*, questa eterogeneità essendo tanto chimica quanto fisica. I fenomeni osservati nelle soluzioni occuperanno un posto particolarmente importante in questo capitolo.

Lo sviluppo delle questioni che andremo a studiare si deve contemporaneamente ai fisici, che si sono dedicati soprattutto alla Termodinamica, e ai chimici. Tutte queste questioni appartengono al vasto dominio della nuova scienza chiamata Chimica Fisica. Quando le si vuole esporre in un Trattato di fisica, incontriamo molte difficoltà che indicheremo. Questi ostacoli mostrano che è necessario operare una scelta in questa ricca raccolta e spiegano l'assenza di molti Capitoli, che i lettori a volte si aspettano di trovare in un'esposizione di Fisica Generale e che sarebbero invece essenziali per uno studio dettagliato di tutti i fenomeni chimici. Le principali difficoltà sono:

1. Molte questioni richiedono troppo sviluppo di carattere puramente chimico perché sia possibile inserirle nel quadro, anche molto allargato, di un Trattato di fisica.

2. Alcuni dei fenomeni da considerare, e in effetti i più importanti, sono strettamente correlati a vari fenomeni elettrici, la conducibilità elettrica, l'elettrolisi, il funzionamento delle batterie, ecc. Devono quindi trovare posto in un'altra parte della Fisica, e torneremo, infatti, nel Volume IV, sulle questioni che qui andremo a studiare.

3. Il fondatore della teoria delle sostanze diverse poste a contatto, J. Willard Gibbs, e i suoi seguaci Van't Hoff, Roozeboom, Planck, Ostwald, Riecke, Nernst, Le Chatelier, Duhem, ecc. hanno quasi tutti dato a questa nuova dottrina una forma matematica così generalizzata, che la riproduzione della loro analisi non poteva ricevere il carattere sommario che si addice a un'opera come questa.

4. Inoltre, questa teoria è ancora troppo recente perché sia stato possibile sinora esporne i principi in modo semplice, al tempo stesso sufficientemente chiaro e completo, naturalmente prescindendo dalle esposizioni molto generali precedenti, in particolare quelle di Gibbs, Planck, Duhem, ecc. Oltre a questi lavori di difficile studio, vi è ancora un gran numero di varie memorie, ma dove l'argomento è affrontato da un punto di vista speciale e con un metodo particolare, il che rende singolarmente difficile qualsiasi tentativo di esposizione sistematica.

Ci renderemo conto di quanto sia diversa la natura delle questioni che possono essere raggruppate sotto il punto di vista di Gibbs, dal seguente riassunto che è lungi dall'essere completo: passaggio della sostanza da uno stato all'altro (fusione, vaporizzazione), trasformazione allotropica, dissociazione in tutte le sue forme compresa la formazione di ioni negli elettroliti, solubilità, tensione di vapore delle soluzioni, ebollizione delle soluzioni, solidificazione delle soluzioni, pressione osmotica, fenomeni termici che accompagnano la soluzione e la diluizione delle

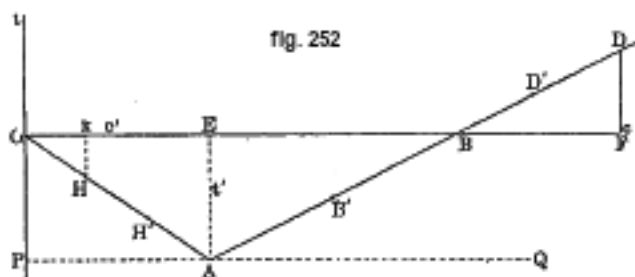
soluzioni, teoria generale delle soluzioni (Clausius, Arrhenius, Van't Hoff), miscele refrigeranti, criodrati, fenomeni di diffusione, ecc. Le sostanze disciolte possono essere allo stato solido, liquido o gassoso; il solvente non solo può essere liquido, ma anche solido o gassoso. Il carattere della soluzione può essere molto diverso, secondo la parte che i fenomeni chimici giocano nella dissoluzione; a questo proposito è sufficiente confrontare la dissoluzione dello zucchero, del sale da cucina e dell'acido solforico nell'acqua. Abbiamo lasciato da parte, nel riassunto precedente, le questioni puramente chimiche (equilibrio chimico, velocità delle reazioni, ecc.), nonché tutte quelle che riguardano il campo dei fenomeni elettrici, che saranno trattate nel Volume IV.

Tra le questioni che abbiamo appena enumerato, prenderemo in considerazione solo quelle che presentano un'importanza essenziale per la Fisica. Per raggrupparle in un unico sistema e collegarle il più possibile tra loro, dobbiamo soprattutto far conoscere la famosa regola delle fasi di Gibbs, nonché la teoria delle soluzioni diluite di Planck.

La regola delle fasi si comprende molto meglio con esempi, che possiamo prendere in parte tra i fenomeni studiati dalla Fisica Elementare, in parte da quelli già citati nei Capitoli precedenti e nel Volume I. Fanno eccezione i criodrati e non se ne è ancora parlato; ma non possiamo passarle sotto silenzio, negli esempi a sostegno della regola delle fasi. Inizieremo quindi dal loro studio.

## 2. I criodrati

Consideriamo cosa succede quando si raffredda una soluzione di un qualsiasi sale in acqua. Prendiamo per l'ordinata (fig. 252) la temperatura  $t$ , per ascissa la concentrazione  $c$  della soluzione, per esempio il peso del sale disciolto in 100 parti in peso d'acqua. Per  $c$  grande, la soluzione gradualmente raffreddata appare già satura di sale a una temperatura  $t$  relativamente elevata; le grandezze  $c$  e  $t$  determinano quindi la posizione di un certo punto  $D$ , e possiamo dire che la soluzione è satura in  $D$ ; se il raffreddamento continua, si ha una separazione del sale dalla soluzione. Quando si preleva meno sale, cioè  $c$  è minore, il punto di saturazione dove inizia la separazione del sale, è raggiunto a una temperatura più bassa; invece del punto  $D$ , si ha un altro punto  $D'$ .



Diminuendo progressivamente  $c$ , si ottengono dei punti, il cui luogo è una certa curva  $DD'BB'$ , che rappresenteremo, per semplificare, sotto forma di retta. La lunghezza  $OB$  indica la quantità  $c$  di sale necessaria per saturare 100 parti di acqua a  $0^\circ$ . Per  $c$  ancora più piccoli, la soluzione è satura solo a una temperatura inferiore a  $0^\circ$  (in un punto come  $B'$ ). La linea  $DB'$  può essere chiamata la linea di separazione del sale o la linea di saturazione della soluzione salina.

Consideriamo ora una soluzione diluita. Il ghiaccio si separa dall'acqua pura a  $0^\circ$  (all'origine  $O$  delle coordinate); quando una soluzione diluita si raffredda ( $c = Ok$ ), il ghiaccio inizia a separarsi solo a una certa temperatura  $Hk < 0^\circ$ ; consideriamo la soluzione come una miscela di ghiaccio liquefatto e sale liquefatto, e possiamo dire, per analogia, che nel punto  $H$  la soluzione è satura di ghiaccio. Per  $c$  un po' più grande si ottiene, invece del punto  $H$ , un punto come  $H'$ ; la separazione del ghiaccio avviene a una temperatura inferiore. Il luogo dei punti  $H'$  è una certa

linea  $OH'$  che può essere chiamata la linea di separazione del ghiaccio o la linea di saturazione della soluzione dal ghiaccio.

Le due rette  $DB'$  e  $OH'$  si intersecano in un certo punto  $A$ , che corrisponde ad una determinata concentrazione  $c' = OE$  e a una determinata temperatura  $t' = EA$ . Dimostriamo in primo luogo che, durante il raffreddamento, qualsiasi soluzione può raggiungere il punto  $A$ , cioè la concentrazione  $c'$  e la temperatura  $t'$ . Supponiamo dapprima di avere una soluzione di concentrazione in modo che inizi a separarsi del sale in  $D$ , nel raffreddamento; la soluzione allora diventa meno concentrata ( $c$  diminuisce) e può pertanto essere raffreddata un po' di più, in modo che si separi di nuovo del sale, ecc. Si vede che lo stato della soluzione, che elimina costantemente del sale, varierà lungo la linea  $DD'BB'$  e si avvicinerà così al punto  $A$ . Sia ora una soluzione diluita, per la quale  $c = Ok$ . In  $H$  inizia la separazione del ghiaccio; di conseguenza  $c$  aumenta e la temperatura, alla quale poi il ghiaccio si separa, diminuisce al contrario; è chiaro che lo stato della soluzione, che fornisce costantemente ghiaccio, deve variare lungo la linea  $OHH'$  e tendere anche verso il punto  $A$ ; questo punto si raggiungerà, nei due casi considerati, quando  $c$  diverrà uguale a  $c'$  e contemporaneamente  $t$  uguale a  $t'$ .

Cosa accadrà ora, se si continua a raffreddare la soluzione il cui stato è determinato dal punto  $A$ ? Una tale soluzione si solidificherà in un'unica massa, cioè senza variazione della concentrazione  $c'$ ; da essa si separerà una miscela di sale e ghiaccio nel rapporto costante  $c' : 100$ , rimanendo costante la temperatura  $t'$ , fino a quando tutta la massa della soluzione sarà congelata. Infatti, una separazione del solo ghiaccio, o del solo sale, o di una miscela di ghiaccio e sale in un altro rapporto, è impossibile, perché allora rimarrebbe una soluzione dove si avrebbe  $c > c'$  o  $c < c'$ ; ma tale soluzione non può raggiungere la temperatura  $t'$ . La miscela di composizione definita, che si separa alla temperatura  $t'$ , è detta criodrato e la stessa temperatura  $t'$  è detta temperatura del criodrato.

Le grandezze  $c', t'$  dipendono dalla sostanza disciolta e dal solvente, che può essere non solo acqua, ma anche un altro liquido. Date le sostanze, la composizione del criodrato dipende ancora dalla pressione esterna  $p$ ; *tuttavia, per una data pressione, la composizione del criodrato (cioè  $c'$ ) e la sua temperatura  $t'$  sono completamente determinate.*

Tracciamo ora per  $A$  una retta  $PQ$  parallela all'asse delle ascisse. La spezzata  $OAD$  e la retta  $PQ$  dividono l'intero piano in quattro parti: sopra la linea  $OAD$ , cioè nel dominio  $tOAD$ , abbiamo una soluzione insatura, quando  $t$  non è molto grande; sotto la linea  $PAQ$  c'è una miscela di sale solido e ghiaccio; i domini  $OAP$  e  $DAQ$  corrispondono a stati instabili della soluzione, vale a dire  $DAQ$  a una soluzione sovrasatura,  $OAP$  a una soluzione superraffreddata.

Guthrie (1875) fu il primo a studiare i criodrati; li considerò come combinazioni chimiche definite e indicò, per alcuni di essi, formule come  $2NaCl + 21H^2O (t' = -23^\circ)$ ,  $KAzO^3 + 89,2H^2O$ . Pfaundler ha per primo messo in dubbio il carattere chimico dei criodrati; le ricerche di Offer hanno pienamente confermato che i criodrati sono miscele e non composti chimici. Infine, lo studio microscopico dei criodrati condotto contemporaneamente da Bogorodski (di Kazan) e Ponsot ha definitivamente dimostrato l'inesattezza delle opinioni di Guthrie. La composizione dei criodrati dipende, come già ricordato, dalla pressione esterna; Roloff ha studiato questa dipendenza.

I criodrati (Ponsot ha proposto il nome di cryosali) possono essere ottenuti anche con soluzioni di liquidi; quindi, per una soluzione di alcool in acqua, abbiamo  $t' = -34^\circ$  e la composizione è  $C^2H^6O + 8H^2O$ . Il concetto di criodrato può essere generalizzato: esso infatti il più delle volte si separa, nel raffreddamento di miscele fuse di due sostanze, l'una o l'altra delle parti costituenti; ma, per una determinata composizione della miscela, quest'ultima solidifica senza che la sua composizione cambi. Una tale miscela è chiamata eutettico. Ecco alcuni esempi, con temperature di solidificazione  $t'$ :

|        |                |         |                 |                  |
|--------|----------------|---------|-----------------|------------------|
| 53,14% | $KAzO^3$       | +46,86% | $Pb(AzO^3)^2$   | $t' = 207^\circ$ |
| 67,10  | $KAzO^3$       | +32,90  | $NaAzO^3$       | $t' = 215$       |
| 97,64  | $KAzO^3$       | +2,36   | $K^2SO^4$       | $t' = 300$       |
| 62     | acido stearico | +38     | acido palmitico | $t' = 56$        |
| 31     | naftalina      | +69     | paratoluidina   | $t' = 29,1$      |

Nella tabella seguente, sono indicati i valori di  $c', t'$  relativi ad alcuni cloroidrati; il sovente è sempre l'acqua.

|        | $CaO$         | $Na^2SO^4$   | $CuSO^4$   | $KAzO^3$     | $ZnSO^4$   | zucchero<br>di canna | $AzH^4Cl$   | $NaCl$      | $NaI$       |
|--------|---------------|--------------|------------|--------------|------------|----------------------|-------------|-------------|-------------|
| $c' =$ | 0,14          | 4,6          | 16,9       | 11,2         | 30,8       | 51,4                 | 19,6        | 26,6        | —           |
| $t' =$ | $-0,15^\circ$ | $-0,7^\circ$ | $-2^\circ$ | $-2,7^\circ$ | $-7^\circ$ | $-8,5^\circ$         | $-15^\circ$ | $-23^\circ$ | $-30^\circ$ |

Coppet (1899) ha dato, per le soluzioni, più esattamente le miscele di acido acetico e acqua,  $t' = -26,75^\circ$ , con una composizione  $c'$  di circa il 60% di acido acetico e il 40% di acqua.

Nel raffreddamento di una miscela di due metalli fusi, si ha anche dapprima separazione dell'uno o dell'altro metallo; ma ad una determinata composizione corrisponde una lega eutettica, che si solidifica senza variazione di composizione ad una determinata temperatura  $t'$ . Citeremo alcuni esempi:

|                         |                  |
|-------------------------|------------------|
| 59,2% $Bi$ + 40,8% $Cd$ | $t' = 144^\circ$ |
| 25,2% $Cu$ + 75% $Ag$   | $t' = 77^\circ$  |
| 45% $Pb$ + 55% $Bi$     | $t' = 127^\circ$ |
| 58,5% $Bi$ + 41,5% $Sn$ | $t' = 133^\circ$ |
| 37,5% $Pb$ + 62,5% $Sn$ | $t' = 182^\circ$ |

Gli ultimi tre esempi sono dovuti a Charpy (1898). Questo autore ha trovato, per la miscela ternaria  $Bi + Pb + Sn$ , la lega eutettica

$$52\% Bi + 32\% Pb + 16\% Sn \quad t' = 96^\circ$$

### 3. Regola delle fasi

La grande portata della regola delle fasi e la diversità dei casi in cui è applicabile le conferiscono una posizione del tutto eccezionale tra le leggi fisiche e chimiche. Fu scoperta dal famoso scienziato americano J. Willard Gibbs (1876). In Europa, Bakhuis Roozeboom per primo e altri fisici olandesi dopo di lui riconobbero la grande importanza della teoria di Gibbs e la presero come base della loro ricerca. In Francia vi aderirono Duhem e Le Chatelier; in Germania, Riecke, Planck, Ostwald, ecc.; in Austria, Meyerhoffer, ecc.; citeremo ancora, tra gli autori olandesi, Schreinemakers, Vriens, Van Laar, ecc.

La regola delle fasi è oggetto di un capitolo esteso del *Lehrbuch der allgemeinen Chemie* di Ostwald, 2<sup>a</sup> edizione, Volume II, 2<sup>a</sup> Parte, pp. 124 e 301 (1897). Se ne troveranno spiegazioni molto complete, prima in un opuscolo di Meyerhoffer (1893) e poi nelle opere più recenti di Bancroft, Roozeboom, Duhem, Perrin, Planck, Van Laar, Gorboff, ecc.

Indicheremo prima la terminologia che useremo. Chiameremo *sistema di sostanze poste a contatto*, o semplicemente *sistema*, l'insieme delle sostanze allo stato solido, liquido o gassoso, che occupano un certo volume  $v$  e sono a una pressione  $p$  comune e alla stessa temperatura  $t$ . Tutte queste sostanze devono essere in equilibrio, cioè non devono esserci modificazioni qualitative o quantitative, di tipo chimico o fisico, come dissoluzione, diffusione, dissociazione, ecc. Le



sostanze del sistema possono o meno essere della stessa natura chimica. Citeremo come esempi di sistemi: una soluzione e sopra di essa il suo vapore; una sostanza in parte allo stato solido, in parte allo stato liquido; una sostanza in questi ultimi stati e inoltre, sopra il liquido, il suo vapore; una soluzione e il vapore del solvente o i vapori del solvente e la sostanza disciolta; una soluzione satura e un eccesso della sostanza disciolta; una soluzione acquosa, con ghiaccio e vapore; una soluzione acquosa satura, con vapore ed eccesso della sostanza disciolta; lo stesso sistema, con il ghiaccio; diversi liquidi, diversi corpi disciolti e i vapori dei liquidi; la miscela di una sostanza e dei suoi prodotti di dissociazione, ecc.

In qualsiasi sistema, distingueremo le *fasi* e le *parti costituenti* indipendenti o anche i *componenti indipendenti*.

Abbiamo già utilizzato più volte la nozione di fase; è estremamente semplice e non ci possono essere dubbi sul numero di fasi di cui è composto un sistema. Abbiamo chiamato fase *ogni parte costitutiva di un sistema che può essere separata dalle altre da un processo puramente meccanico*. In altre parole, *le fasi sono le parti costitutive omogenee di cui è formato il sistema*. Il numero di fasi solide o liquide può essere illimitato; al contrario *può esistere una sola fase gassosa*, perché due gas posti a contatto non sono mai in equilibrio. Una miscela di gas o una qualsiasi soluzione costituisce una singola fase. Un liquido e il suo vapore, due liquidi immiscibili, una soluzione satura e un eccesso della sostanza disciolta rappresentano due fasi. Come esempi di impianti a tre fasi citeremo i sistemi acqua, ghiaccio e vapore;  $CaCO_3 + CaO + CO_2$ ; soluzione satura, sostanza disciolta in eccesso e vapore; soluzione, ghiaccio, vapore, ecc. Un sistema, che consiste in una soluzione satura di due sostanze, di un eccesso di queste due sostanze e di vapore, o una soluzione satura di una sostanza, di un eccesso di quest'ultima, e di ghiaccio e di vapore, contiene quattro fasi.

Non è necessario che una stessa fase occupi uno spazio dato senza discontinuità; può anche essere composto da un numero molto elevato di parti omogenee, disperse nelle altre fasi del sistema. Così le innumerevoli particelle di grasso che il latte contiene non formano che un'unica fase, la soluzione acquosa di caseina e zucchero del latte formanti una seconda fase; il latte stesso costituisce quindi un sistema a due fasi.

La seguente proposizione è di grande importanza: *le condizioni di equilibrio di un sistema sono indipendenti dalle quantità delle diverse fasi*. Se dunque un sistema è in equilibrio, questo equilibrio non viene perturbato quando le varie fasi subiscono qualsiasi trasformazione quantitativa, assumendo che nessuna fase scompaia e che le condizioni fisiche, per esempio pressione e temperatura, rimangano invariate.

Quest'altra proposizione è ugualmente importante: *l'equilibrio deve essere sempre uniforme*; con ciò si intende che ogni fase deve essere in equilibrio con ogni altra fase del sistema, anche se le due fasi, nella data disposizione del sistema, non sono poste in contatto immediato. Se quindi questa disposizione viene modificata in modo che le due fasi considerate vengano a contatto, ciò non influenza le condizioni di equilibrio. Prenderemo in considerazione un esempio. Consideriamo un sistema formato da etere e acqua, che si trova in un vaso chiuso: c'è, in fondo al vaso, una soluzione satura di etere in acqua, sopra una soluzione salina di acqua in etere e infine, in cima, una miscela dei vapori di alcool e acqua. Ad una data temperatura, questo sistema evidentemente trifase è in equilibrio, le due fasi liquide hanno una ben determinata composizione (concentrazione) e anche il vapore ha una determinata composizione e pressione. La fase gassosa è qui in contatto solo con una fase liquida, la soluzione di acqua in etere. Ma immaginiamo un tubo a forma di U, i cui rami comunicano in alto con un tubo orizzontale, in modo da avere un recipiente anulare chiuso. Le due fasi liquide si trovano ora nei due rami e la loro superficie di contatto si trova nella parte più bassa del tubo ad U; le due fasi liquide hanno quindi entrambe le superfici libere e sono a contatto con il vapore, che riempie le parti superiori delle diramazioni e il tubo di comunicazione. Questa modifica della disposizione delle fasi non cambia le condizioni di equilibrio, cioè la composizione delle tre fasi e la pressione rimangono

quelle che erano prima.

Le due importanti proposizioni precedenti sono implicitamente incluse nella teoria di Gibbs, e furono formulate in modo distinto, per la prima volta, da Konowaloff, secondo alcuni casi particolari.

Oltre alle fasi, bisogna ancora distinguere, in ogni sistema, le sostanze indipendenti o più esattamente i componenti indipendenti. Useremo la comoda denominazione di componenti. È molto difficile dare una definizione sintetica, al tempo stesso esatta e completa, vale a dire applicabile a tutti i casi possibili, della nozione di componenti e lunghe discussioni si sono susseguite ancora di recente tra eminenti autori sull'opportunità di tale o tal'altra definizione.

Una delle definizioni più usuali è la seguente: si chiamano componenti le *parti chimicamente diverse di un sistema che, quando entrano nella costituzione di una fase, possono subire in questa fase qualsiasi modificazione quantitativa; in altre parole, la "concentrazione" può essere variata a piacere, indipendentemente dagli altri componenti*.

Il professor Konowaloff ha avuto la bontà di comunicarmi un'altra definizione più precisa che usa: *i componenti sono le parti costitutive di un sistema che possono essere trasmesse da una fase all'altra seguendo un processo reversibile*.

Citeremo anche le definizioni dovute a Wald, Meyerhoffer, Planck, Bancroft, Roozeboom, Perrin, Nernst, Wegscheider, Van Laar, Byk, ecc.

Vedremo in seguito che, in molti casi, si tratta soprattutto di determinare il numero di componenti. Planck diede a questo proposito la seguente regola: "Si forma dapprima il numero di tutti i corpi (elementi) chimicamente semplici presenti nel sistema e si tolgono, come parti costitutive dipendenti, gli elementi la cui quantità è già determinata da quegli altri elementi; il numero delle restanti sostanze è il numero delle parti costitutive indipendenti (che chiamiamo componenti) del sistema".

Un'interessante discussione su alcune definizioni della nozione di componenti ebbe luogo tra Wegscheider, Nernst e Van Laar (1903-1904). Contemporaneamente sorse una discussione tra Wegscheider e Byk, nel caso particolare in cui il sistema contenga isomeri ottici, cioè corpi della stessa composizione chimica, ma rotanti in direzioni diverse rispetto al piano di polarizzazione della luce (Volume II).

Fortunatamente, la definizione precisa del concetto di componenti ha un'importanza piuttosto teorica che pratica, perché è molto facile, nella maggior parte dei casi, determinare il numero di parti costituenti indipendenti o componenti di un sistema, come mostrato dagli esempi seguenti.

Quando un sistema contiene un composto chimico e i suoi prodotti scomposizione, solo questi ultimi sono parti costituenti indipendenti, in quanto determinano completamente la quantità di composto che può esistere nel sistema nelle condizioni date. Ecco alcuni sistemi che contengono un solo componente: acqua, ghiaccio e vapore; miscela di fosforo giallo e fosforo rosso; miscela di zolfo ortorombico e zolfo clinorombico. Ogni soluzione contiene almeno due componenti: il solvente e la sostanza disciolta. Se una soluzione acquosa contiene anche l'idrato della sostanza disciolta, questo idrato non è un particolare costituente indipendente, poiché, in determinate condizioni, la quantità di questo idrato è determinata dalla quantità di acqua e di sostanza disciolta. Un sistema formato da  $CaCO_3$ ,  $CaO$  e  $CO_2$  contiene due componenti, perché ad una data temperatura la quantità di  $CaCO_3$  è completamente determinata dalle quantità di  $CaO$  e  $CO_2$ . Quando una soluzione acquosa di NaCl contiene ioni Na e Cl liberi, allora NaCl, Na e Cl rappresentano un unico componente, i rispettivi numeri di ioni Na e Cl non possono essere modificati arbitrariamente, e questi ioni non possono passare separatamente da una fase all'altra. Se, nella soluzione di NaCl, si scioglie anche del cloro, si hanno tre componenti, solvente, sale e cloro.

Abbiamo detto sopra che la condizione perché un sistema torni all'equilibrio è che nessuna modifica avvenga nel sistema; ma dobbiamo distinguere diversi tipi di equilibrio tra gli equilibri stabili.

Siano  $p$  la pressione e  $t$  la temperatura del sistema. Quando l'esistenza stessa del sistema, cioè la presenza di tutte le sue parti costitutive (indipendentemente dalle loro relazioni quantitative), è subordinata alla realizzazione di una temperatura  $t'$  e di una determinata pressione  $p'$ , di modo che per altri valori di  $t$  e di  $p$  il sistema è impossibile, si dice che l'equilibrio del sistema è un *assoluto* o che si ha un equilibrio in un punto multiplo. Il significato di quest'ultima espressione verrà spiegato in seguito. Trevot ha proposto di chiamare invariante un tale sistema (sistema non variante).

Quando, per una data composizione del sistema, solo una delle grandezze  $p, t$  può essere scelta arbitrariamente e l'altra è una funzione ben determinata della prima, si dice che il sistema è in equilibrio completo. Trevor chiama tale sistema monovariante.

Quando, per una data composizione del sistema, le due quantità  $p, t$  possono essere scelte arbitrariamente, si dice che il sistema è in equilibrio incompleto. Trevor chiama tale sistema divariante.

Passiamo ora alla regola delle fasi, che può essere enunciata sotto forma di due proposizioni. Sia  $n$  il numero di componenti,  $N$  il numero di fasi contenute nel sistema.

PROPOSIZIONE I. - *Il numero  $N$  di fasi non può superare più di due il numero  $n$  di componenti:*

$$N \leq n + 2$$

In alcune circostanze, un sistema di  $N = n + 3$  fasi, o più generalmente di  $N$  fasi con  $N > n + 2$ , non può essere in equilibrio.

PROPOSIZIONE II. - *Un sistema si trova:*

*per  $N = n + 2$ , in equilibrio assoluto (equilibrio in un punto multiplo;  $p$  e  $t$  sono completamente determinati; sistema invariante);*

*per  $N = n + 1$ , in equilibrio completo ( $p$  o  $t$  è arbitrario; sistema monovariante);*

*per  $N = n$ , in equilibrio incompleto ( $p$  e  $t$  sono arbitrari; sistema divariante).*

Dimostrazioni rigorose, ma estremamente complicate, della regola delle fasi sono state fornite da Gibbs, Riecke, Duhem e Planck. Dimostrazioni più semplici si devono a Meyerhoffer, Nernst, Roozeboom, Saurel, Wind, Perrin, Ponsot, Raveau, Byk, Müller, Boulouch (1909) e altri. Riproduciamo qui la dimostrazione data da Roozeboom.

Consideriamo un sistema di  $N$  fasi e  $n$  componenti. La composizione delle fasi, la pressione  $p$  e la temperatura  $t$  sono tali che il sistema è in equilibrio. Supponiamo innanzitutto che tutti i componenti siano in ciascuna fase, cosa che in realtà è sempre vera, poiché almeno piccole quantità di ciascun componente entrano in ciascuna fase. La composizione di una fase è quindi definita da  $n - 1$  concentrazioni. Abbiamo quindi in tutto, con le due grandezze  $p, t$ ,

$$N(n - 1) + 2$$

variabili, per determinare lo stato del sistema. Abbiamo visto che, in equilibrio, i potenziali devono avere lo stesso valore, per ogni componente, in tutte le fasi del sistema. Questo da

$$n(N - 1)$$

equazioni tra le  $N(n - 1) + 2$  variabili precedenti. Indichiamo con  $F$  il grado di libertà del sistema, cioè il numero di variabili che si possono scegliere arbitrariamente. Si ha

$$F = N(n - 1) + 2 - n(N - 1)$$

o

$$F = n + 2 - N$$

Ci troviamo portati alla regola delle fasi; infatti,  $F$  non può essere negativo, perché avremmo più equazioni di condizione che variabili;  $N$  non può quindi mai essere maggiore di  $n + 2$ . Quando

$N = n + 2$ , si ha  $F = 0$ ; non solo la composizione di tutte le fasi, ma anche  $p$  e  $t$  hanno un unico valore; il sistema è invariante. Per  $N = n + 1$ , si ha  $F = 1$ ;  $p$  o  $t$ , oppure una delle concentrazioni può essere scelta arbitrariamente: il sistema è monovariante. Per  $N = n$ , si ha  $F = 2$  e il sistema è divariante, ecc.

Abbiamo ipotizzato che tutti i componenti siano presenti in tutte le fasi. Se manca un componente in  $k$  fasi, abbiamo meno  $k$  concentrazioni, di conseguenza anche meno  $k$  variabili; ma allo stesso tempo il numero delle equazioni di condizione diminuisce di  $k$  e il grado di libertà  $F$  rimane di conseguenza lo stesso di prima.

Applicheremo ora la regola delle fasi ad una serie di esempi, che raggrupperemo secondo il numero  $n$  dei componenti.

#### I. UN SINGOLO COMPONENTE: $n = 1$ .

Un componente, in una sola fase ( $N = 1 = n$ ), è in equilibrio incompleto; infatti, quando si è in presenza di un corpo allo stato solido, o liquido, o gassoso, si può variare a piacere  $p$  e  $t$ . Con due fasi ( $N = 2 = n + 1$ ), si ha un equilibrio completo, e con tre fasi ( $N = 3 = n + 2$ ) un equilibrio assoluto o un equilibrio in un punto triplo. Un singolo componente non può formare un sistema di equilibrio comprendente più di tre fasi

Quali possono essere le due o tre fasi formate da un singolo componente? In generale, in qualsiasi sistema può esistere solo una fase gassosa. Inoltre, non è noto alcun esempio in cui un singolo componente dia due fasi liquide; questo sarebbe possibile solo se una sostanza potesse trovarsi in due forme liquide immiscibili (tautomeria). Un caso del genere finora non si è mai verificato. A. Smith ha mostrato che lo zolfo fuso passa a circa  $160^\circ$  da uno stato molto fluido a uno stato viscoso. Hoffmann e Rothe (1906) hanno trovato che il liquido, durante il raffreddamento, si separa in due parti delimitate da un menisco preciso, tanto che si potrebbe ritenere che qui un solo componente formi due fasi liquide. Ma è stato riconosciuto che non è così e che non si tratta di un punto di trasformazione effettivo. Quanto più lentamente cambia la temperatura, tanto più indistinta diventa la separazione delle fasi; non si raggiunge quindi uno stato di equilibrio con due fasi liquide separate, che devono quindi coesistere in modo stabile e le due trasformazioni liquide sono ovviamente solubili tra loro senza limite, cioè perfettamente miscibili. Al contrario, possono benissimo coesistere due o tre fasi solide contemporaneamente, nelle sostanze che si presentano sotto diverse forme cristalline (polimorfia). Le possibili composizioni di un sistema a un solo componente sono le seguenti ( $S$  = solido,  $L$  = liquido,  $G$  = gassoso):

Sistema monovariante, due fasi

$$S - S \quad S - L \quad S - G \quad L - G$$

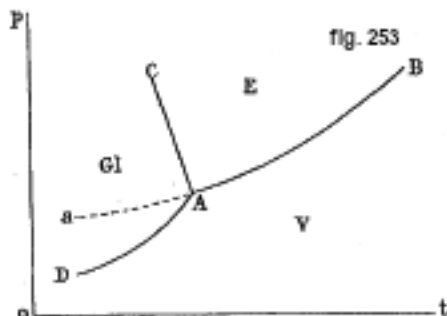
Sistema invariante, tre fasi,

$$S - S - S \quad S - S - L \quad S - S - G \quad S - L - G$$

Considereremo alcuni esempi.

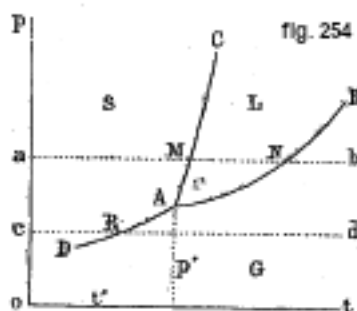
A. Componente  $H^2O$ ; il punto triplo. - Prendiamo per ascissa e per ordinata rispettivamente la temperatura  $t$  e la pressione  $p$  (fig. 253). La sostanza  $H^2O$  può esistere in tre fasi: vapore, acqua e ghiaccio. A ciascuna di queste tre fasi corrisponde, nel piano  $pt$ , un dominio dove  $p$  e  $t$  possono variare in qualsiasi modo; tali domini sono indicati nella figura rispettivamente dalle lettere V (vapore), E (acqua) e Gl (ghiaccio). Due fasi danno un equilibrio completo, dove solo una delle quantità  $p, t$  può essere scelta arbitrariamente. Così, nel sistema acqua-vapore, abbiamo la curva di frontiera AB, che termina nel punto critico B e la cui equazione è  $p = f_1(t)$ . Il sistema ghiaccio-acqua fornisce la curva AC, la cui equazione è  $p = f_2(t)$ . Infine, il sistema ghiaccio-vapore dà la curva AD, la cui equazione è  $p = f_3(t)$ ; le curve AD e AC non hanno tangente comune in A. Le tre fasi possono coesistere solo per una pressione  $p = p'$  e una temperatura  $t = t'$  determinate;  $p'$  è la pressione del vapore acqueo alla temperatura  $t'$ , che

è poco superiore a  $0^\circ$  e che è il punto di fusione del ghiaccio alla pressione  $p'$ ; abbiamo visto che  $p' = 4,6 \text{ mm}$  di colonna di mercurio e  $t' = +0,0076$ . Ad un sistema contenente le tre fasi corrisponde il punto triplo A, cioè un punto che appartiene alle tre curve di frontiera. Così, nella nostra figura, ad una fase corrisponde un'area o un dominio, a due fasi una linea, a tre fasi un punto. Tutto questo concorda perfettamente con la regola delle fasi.



La figura 253 presenta ancora una linea tratteggiata Aa. Essa costituisce il prolungamento della linea BA e corrisponde all'equilibrio instabile in cui il sistema acqua-vapore si trova al di sotto di  $0^\circ$ , quando l'acqua è sottoraffreddata. Abbiamo visto che la tensione di vapore dell'acqua sottoraffreddata è maggiore di quella del ghiaccio, e che di conseguenza Aa si trova sopra AD. Generalmente, quando una delle fasi  $\alpha$  di un sistema, per aggiunta di una piccola quantità di uno dei componenti che si trova in un'altra fase  $\beta$  si trasforma in questa fase  $\beta$ , si dice che il sistema è in equilibrio instabile rispetto alla fase  $\beta$ . Quindi, la curva Aa (fig. 253) rappresenta gli stati del sistema che sono instabili rispetto alla fase solida.

Abbiamo supposto che l'unico componente del sistema fosse la sostanza  $H^2O$ . Si ottengono evidentemente risultati del tutto analoghi per qualsiasi altra sostanza che abbia tre stati di aggregazione. Si ottengono sempre tre curve di contorno, che corrispondono a sistemi monovarianti e che si intersecano in un punto triplo, la cui posizione è definita dai valori  $p = p'$  e  $t = t'$  relativi all'unico sistema invariante possibile; ma queste tre curve possono avere forma e posizione molto diverse. Per  $H^2O$ , la tangente alla curva AC nel punto A (fig. 253) forma un angolo ottuso con l'asse delle  $t$ , perché il punto di fusione del ghiaccio si abbassa all'aumentare della pressione. Per la maggior parte delle altre sostanze, la tangente alla curva AL (solido-liquido) forma nel punto triplo A un angolo acuto con l'asse  $t$ . Questo è il caso rappresentato nella figura 254.



Dalla posizione del punto triplo dipendono alcune importanti proprietà della sostanza, che si manifestano in condizioni normali, cioè alla pressione atmosferica. Supponiamo che la sostanza sia riscaldata a pressione costante  $p$ . Il cambiamento di stato è rappresentato da una retta parallela all'asse  $t$ . Sono possibili due casi. In primo luogo, se  $p > p'$ , questa retta ha per esempio la posizione  $ab$  (fig. 254). Si vede che la sostanza è solida (S) a bassa temperatura: M è il punto di fusione: su MN, la sostanza è un liquido (L), che bolle in N alla pressione data  $p = Oa$  e passa

allo stato gassoso (G). Ma se  $p < p'$ , si ha il cambiamento di stato  $cd$ . La sostanza allo stato solido (cR) passa nel punto R direttamente allo stato gassoso (Rd); non vi è in generale fusione. Gli esperimenti di fusione vengono solitamente eseguiti a pressione atmosferica. Quando  $p' < 1 atm$ , come ad esempio per  $H^2O$ , si può osservare la fusione; ma se  $p' > 1 atm$ , la sostanza solida evapora senza fondere. Otteniamo quindi il seguente risultato: *una sostanza allo stato solido può fondere in un recipiente aperto solo se la pressione  $p'$  al punto triplo è inferiore alla pressione atmosferica*. L'esempio più conosciuto di sostanza solida, che non può fondere in un recipiente aperto, è l'acido carbonico solido  $CO^2$ . Nel punto triplo della  $CO^2$  si ha  $p' = 5,1 atm$ , e  $t' = -79^\circ$ ; per  $p = 1 atm$ , lo stato liquido è evidentemente impossibile e  $CO^2$  solido vaporizza senza fondere. Così è anche per  $C^2H^2$ ,  $PH^4Cl$ ,  $PH^4Br$ ,  $PH^4I$ ,  $PCl^5$ ,  $As$ ,  $AsI^3$ ,  $As^2O^3$ ,  $SeO^2$ ,  $AlCl^3$ ,  $AzH^4Cl$ ,  $C$  e molte sostanze organiche. In recipienti chiusi, quando la pressione del vapore può assumere il valore  $p'$ , una fusione è possibile, come è stato dimostrato dalle esperienze dirette per  $CO^2$ ,  $PH^4Cl$ ,  $AlCl^3$ ,  $As$ ,  $AsO^3$ ,  $PCl^5$ ,  $PH^4Br$ ,  $PH^4I$ . D'altra parte, le sostanze solide per le quali  $p' < 1 atm$ , vaporizzano in recipienti chiusi senza fondere, quando la pressione  $p$  può essere resa inferiore a  $p'$  e il vapore viene eliminato in modo sufficientemente rapido. Questo spiega la volatilizzazione del ghiaccio sotto la campana di una macchina pneumatica; la pressione  $p$  deve quindi essere minore di  $p' = 4,6 mm$ .

Quando una sostanza può presentarsi in  $N$  fasi diverse (fase gassosa, fase liquida e diverse fasi solide polimorfiche o allotropiche), il numero  $k$  di possibili punti tripli, come risultato anche di sistemi invarianti, è uguale, come Riecke (1890) ha mostrato, a

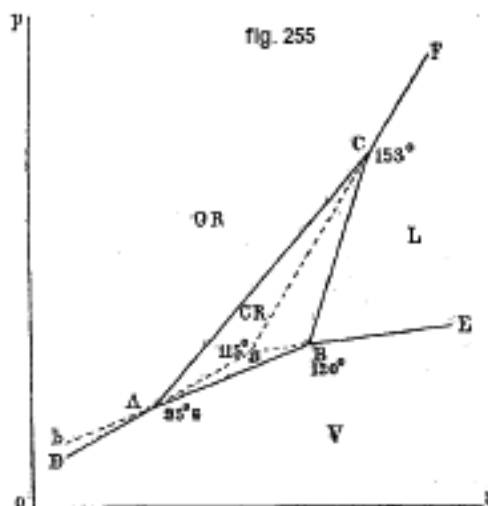
$$\frac{N(N-1)(N-2)}{1 \cdot 2 \cdot 3}$$

che dà  $k = 1$  per  $N = 3$ ,  $k = 4$  per  $N = 4$ ,  $k = 10$  per  $N = 5$ ,  $k = 20$  per  $N = 6$ , ecc. Il numero delle curve frontiera, cioè dei sistemi a due fasi, monovarianti, possibili è

$$\frac{N(N-1)}{1 \cdot 2}$$

Si deve a Tammann (1901) un interessante studio dei punti tripli.

B. *La componente S.* - Questa sostanza è nota in quattro fasi: vapore (V), zolfo liquido (L), zolfo solido ortorombico (OR) e zolfo solido clinorombico (CR). Secondo la regola delle fasi, le quattro fasi non possono coesistere e formare un sistema di corpi posti in contatto. Poiché il numero di fasi possibili è quattro, sono possibili quattro punti tripli, secondo la formula di Riecke. Nella figura 255 le lettere V, L, OR e CR designano le quattro fasi precedenti; le linee continue corrispondono ai sistemi stabili, le linee tratteggiate ai sistemi instabili delle due fasi. I punti tripli A, B, C, a corrispondono a sistemi contenenti tre fasi; l'ultimo di loro è in equilibrio instabile. La figura 255 è un diagramma semplice, in cui sono state rappresentate delle rette invece di curve.



La temperatura  $t$ , alla quale lo zolfo ortorombico diventa clinorombico, dipende dalla pressione  $p$  ed è tanto più alta quanto più alta è  $p$ . Per  $p = 4 \text{ atm}$ , si ha  $t = 95,6^\circ$ ; quando  $p = 12 \text{ atm}$ , si ha  $t = 96,2^\circ$ . la linea DA si riferisce allo zolfo ortorombico e al vapore di zolfo. Nel punto A avviene la trasformazione dello zolfo ortorombico in zolfo clinorombico, assorbendo una certa quantità di calore latente (come nella fusione), che secondo le ultime ricerche dovute a Broenstedt (1906) ammonta a  $2,40 \text{ cal}$ . Essendo lo zolfo poi alla pressione  $p'$  del suo vapore,  $t'$  può essere solo una determinata temperatura, e si ha così nel punto A il primo dei possibili casi di equilibrio assoluto (zolfo ortorombico + zolfo clinorombico + vapore). La linea AB corrisponde al sistema zolfo clinorombico + vapore; a  $118,95^\circ$  (secondo le più recenti ricerche dovute a Wigand, 1909), lo zolfo clinorombico fonde alla pressione del suo vapore, in B; poiché il punto di fusione dipende dalla pressione, è chiaro che  $p$  e  $t$  sono completamente determinati in questo punto B; la presenza di tre fasi (zolfo clinorombico + zolfo liquido + vapore) dà il secondo caso di equilibrio assoluto al punto triplo B. La linea BC è relativa al sistema zolfo clinorombico + zolfo liquido (c'è assenza di vapore);  $t$  è una funzione determinata di  $p$ . La linea AC corrisponde al sistema zolfo ortorombico + zolfo clinorombico (non c'è ancora vapore); le coordinate di due punti su questa linea sono state fornite sopra. Le linee BC e AC si intersecano in un punto triplo C, dove si ha l'equilibrio stabile assoluto zolfo ortorombico + zolfo clinorombico + zolfo fuso. Le coordinate di questo punto triplo sono state valutate per la prima volta, da Roozeboom, a circa  $t' = 131^\circ$  e  $p = 400 \text{ atm}$ . Tammann (1899) è riuscito a realizzare tale punto; ha trovato  $t' = 153^\circ$  e  $p' = 1440 \text{ kg}$  o  $p' = 1400 \text{ atm}$ . Infine, la linea CF è relativa al sistema zolfo ortorombico + zolfo liquido; le pressioni sono molto elevate e non si forma zolfo clinorombico.

Tutti i sistemi considerati (sei bifase, tre trifase) sono stabili. Ora passiamo ai sistemi instabili. Lo zolfo ortorombico si trasforma in zolfo clinorombico solo quando viene aggiunto un piccolo pezzo di zolfo clinorombico. Se non si fa questa aggiunta, si ottiene, per  $t > 95,4^\circ$ , il sistema instabile zolfo ortorombico + vapore e la retta  $Aa$  che è il prolungamento della retta AD. A  $115^\circ$ , lo zolfo ortorombico fonde alla pressione del suo vapore. Si ha così il quarto punto triplo  $a$ , con le tre fasi zolfo ortorombico -I- zolfo liquido + vapore. Quando il riscaldamento avviene in assenza di vapore, il punto di fusione dello zolfo ortorombico dipende dalla pressione e si ha il sistema instabile zolfo ortorombico + zolfo liquido e la retta  $aC$ , che deve ovviamente passare per il punto C e avere come prolungamento la retta CF. La linea  $aB$  corrisponde al sistema instabile zolfo fuso ortorombico + vapore. Infine, nel raffreddamento dello zolfo clinorombico, a cui non fu aggiunto alcun pezzo di zolfo ortorombico, e per  $t < 95,4^\circ$ , si ottiene il sistema zolfo instabile clinorombico + vapore e la linea  $Ab$ , che è il diretto prolungamento della linea BA.

Vediamo che, nell'esempio appena analizzato, tutte le possibili combinazioni sono in completo accordo con la regola delle fasi: qualsiasi sistema, formato da due fasi, è in equilibrio completo ( $p, t$  dipendono l'una dall'altra); tre fasi danno un equilibrio assoluto in uno dei punti tripli; un sistema a quattro fasi è impossibile.

Abbiamo detto sopra che la sostanza S ci è nota in quattro fasi. Abbiamo ignorato le due trasformazioni liquide discusse sopra e lo zolfo amorfo. Interessanti ricerche su queste trasformazioni sono state recentemente pubblicate da A. Smith, Hoffmann e Rothe, Broenstedt e in particolare da Wigand (1908, 1909).

Il fosforo (vapore, liquido, fosforo rosso e fosforo giallo) e il cianogeno (gas, liquido, cianogeno solido e forma polimerica solida, paracianogeno) danno luogo a relazioni analoghe a quelle stabilite per lo zolfo.

C. *Altri esempi.* - Molte ricerche sono state fatte da Tammann sulle curve frontiera e sui punti tripli di varie sostanze, come fenolo, cloruro di fosfonio, ioduro di metilene, nitrato di ammonio, ecc.

Abbiamo in precedenza indicato i risultati trovati per lo ioduro di metilene. Questa sostanza può presentarsi in sei fasi: vapore, liquido e quattro diverse forme cristalline. Teoricamente, secondo la formula di Riecke, ci sono venti punti tripli. Di questi, i seguenti sei sono stati

realizzati da Tammann (pressione in chilogrammi per centimetro quadrato):

|   |                             |                   |
|---|-----------------------------|-------------------|
| 1. Vapore, liquido, cristallo I               | $p' = 0,0001 \text{ kg}$    | $t' = 5,71^\circ$ |
| 2. Vapore, cristallo e cristallo IV           | $p' = \text{molto piccolo}$ | $t' = -6,5^\circ$ |
| 3. Liquido, cristallo I e cristallo II        | $p' = 210 \text{ kg}$       | $t' = 9,1^\circ$  |
| 4. Cristallo I, cristallo II e cristallo IV   | $p' = 360 \text{ kg}$       | $t' = 10,0^\circ$ |
| 5. Liquido, cristallo II e cristallo III      | $p' = 1790 \text{ kg}$      | $t' = 43,1^\circ$ |
| 6. Cristallo II, cristallo III e cristallo IV | $p' = 2020 \text{ kg}$      | $t' = 35,5^\circ$ |

Al quarto punto triplo e al sesto sono presenti tre fasi solide. Tammann ha trovato un tale punto triplo per il nitrato di ammonio. Per  $t' = 64,16^\circ$  e  $p' = 930 \text{ kg}$ , i tre tipi di cristalli polimorfi a contatto sono in equilibrio.

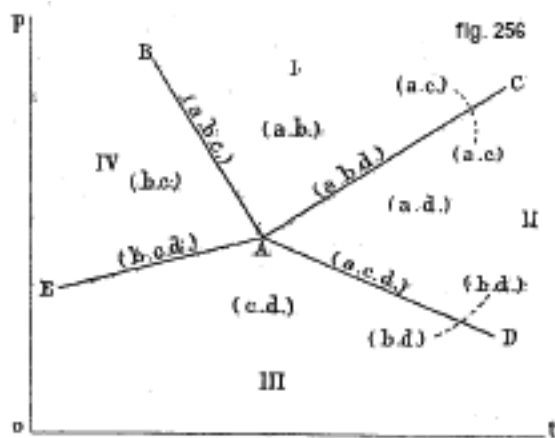
Le ricerche di Tammann, sulle diverse forme di ghiaccio, hanno dato due punti tripli con due fasi solide e una liquida in ogni caso.

## II. DUE COMPONENTI: $n = 2$ .

Due componenti in una singola fase danno un sistema trivariante; così, in una soluzione, la pressione, la temperatura e la concentrazione possono cambiare arbitrariamente. Due componenti in due fasi ( $N = 2 = n$ ) sono in equilibrio incompleto (sistema divariante,  $p, t$  possono essere prese come variabili indipendenti); con tre fasi ( $N = 3 = n + 1$ ), si ha un equilibrio completo (sistema monovariante,  $p, t$  sono legate da un'equazione); con, quattro fasi ( $N = 4 = n + 2$ ), si ottiene un equilibrio assoluto (sistema invariante) in un punto quadruplo. Un sistema formato da due sostanze non può contenere più di quattro fasi.

L'analisi delle varie circostanze che qui possono verificarsi è talvolta piuttosto complessa e ci limiteremo a poche indicazioni, in particolare per quanto riguarda le soluzioni e i vari casi di dissociazione, ad esempio la trasformazione degli alti idrati dei sali in inferiori idrati o in sali anidri. Con quattro fasi, quattro sistemi diversi di tre fasi ciascuno e sei sistemi, diversi di due fasi ciascuno sono possibili. Consideriamo dapprima la questione generale dei domini occupati da questi sistemi. Indichiamo simbolicamente le quattro fasi: con  $a, b, c, d$ . I quattro sistemi  $(abc)$ ,  $(abd)$ ,  $(acd)$  e  $(bcd)$  sono in completo equilibrio e ad esse corrispondono quattro equazioni della forma  $p = f(t)$  ovvero quattro curve AB, AC, AD e AE nel sistema di coordinate  $p = f(t)$  (fig. 256), che si incontrano nel punto quadruplo A, relativo al sistema  $(abcd)$ . Queste curve dividono il piano in quattro aree designate da numeri romani. Due curve qualsiasi vicine hanno in comune due fasi; il dominio del sistema formato da queste due fasi è appunto la parte del piano delimitato da queste curve. I sistemi  $(ab)$ ,  $(ad)$ ,  $(cd)$  e  $(bc)$ , che sono in equilibrio incompleto, occupano i quattro domini I, II, III e IV. Inoltre, le linee opposte AB e AD hanno in comune le fasi  $a, c$ ; il sistema  $(ac)$  occupa di conseguenza I + II o III + IV. Infine, le linee AC e AE hanno in comune le fasi  $b, d$  e il sistema  $(bd)$  occupa i domini II + III o IV + I. Qualunque sia quella delle due possibili distribuzioni che avviene, si ottiene sempre questo risultato (vedi figura) che un dato dominio del piano è occupato da un sistema ( $bc$  in IV), il dominio opposto da tre sistemi ( $ad, ac, bd$  in III), gli altri due domini ciascuno da due sistemi ( $ab$  e  $ac$  in I,  $cd$  e  $bd$  in III).



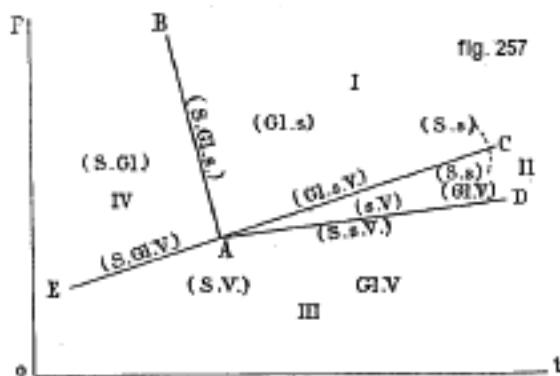


Tutto quanto detto è contenuto nella seguente proposizione di Roozeboom:

*Due sostanze in quattro fasi danno sei sistemi, che sono in equilibrio incompleto; quattro di essi occupano ciascuno un dominio, gli altri due ciascuno due domini, uno dei quattro domini del piano essendo preso però da un unico sistema, il dominio opposto da tre, gli altri due ciascuno da due sistemi. I quattro domini del piano, sono separati l'uno dall'altro l'altro da quattro linee, corrispondenti a quattro sistemi in equilibrio completo e contenenti ciascuno tre fasi.*

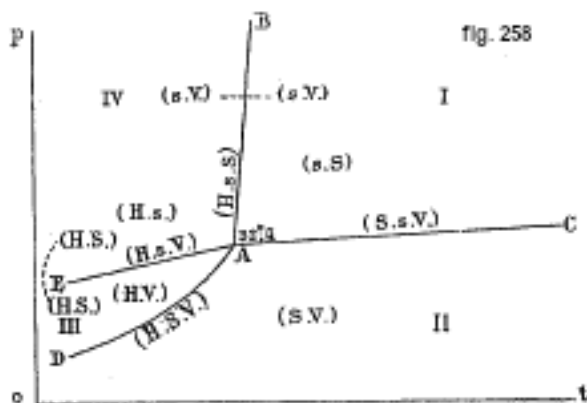
Consideriamo alcuni esempi.

A. *Soluzione acquose di un sale.* - Due sostanze sono in presenza, sale e  $H^2O$ . Sono possibili quattro fasi: vapore (V), soluzione (s), ghiaccio (Gl) e sale solido (S). I quattro sistemi (vedere fig. 257) sale + ghiaccio + soluzione (S, Gl, s), ghiaccio + soluzione + vapore (Gl, s, V), sale + soluzione + vapore (S, s, V) e sale + ghiaccio + vapore (S, Gl, V) si trovano, secondo la regola delle fasi, in equilibrio completo, perché, per ognuno di questi sistemi, si può arbitrariamente scegliere  $p$  o  $t$ . Le quattro linee AB, AC, AD e AE corrispondono a questi quattro sistemi; queste quattro linee si intersecano nel punto quadruplo A, relativo al sistema vapore + soluzione + ghiaccio + sale. Questo è il punto criodratato; abbiamo visto al § 2 che un tale sistema è infatti possibile solo a una temperatura  $t'$  e a una ben determinata pressione  $p'$ ;  $p'$ ,  $t'$  sono le coordinate del punto A. Per quattro fasi ( $N = n + 2$ ), si ha quindi effettivamente un equilibrio assoluto nel punto quadruplo. I sistemi costituiti da due fasi sono in equilibrio incompleto; quindi nel sistema soluzione + vapore (s, V in II), a una data temperatura  $t$  corrispondono diversi valori di  $p$ , a seconda del contenuto salino della soluzione; un fatto analogo avviene per gli altri sistemi contenenti due fasi. In accordo con lo schema di figura 256 e l'esempio di Meyerhoffer, abbiamo indicato in figura 257 i domini dei sei sistemi che contengono due fasi ciascuno; ma crediamo che, nel caso in esame, si debba escludere del tutto il sistema ghiaccio + vapore (Gl, V), perché contiene solo una sedicesima sostanza. Si ha, per questo sistema,  $N = n + 1$  e non  $N = n$  e si trova in equilibrio completo, vedi la retta AD in figura 257.



B. Sale  $Na^2SO^4 + 10H^2O$ . - Questo sale può decomorsi in sale anidro  $Na^2SO^4$  e acqua, in modo che si hanno due sostanze  $Na^2SO^4$  e  $H^2O$ . Quando l'idrato ( $H = Na^2SO^4 + 10H^2O$ ) viene riscaldato nel vuoto, l'acqua vaporizza e si forma il sale anidro ( $S = Na^2SO^4$ ). A ogni temperatura  $t$  corrisponde una determinata pressione  $p$ , indipendente dallo spazio occupato dal vapore e di conseguenza anche dalla quantità di idrato scomposto. Il sistema trifase idrato + sale + vapore (H, S, V) è quindi in equilibrio completo e ad esso corrisponde una certa curva DA (fig. 258). Quando, per uno stesso valore di  $t$ , si aumenta la pressione e si riduce il volume, parte del sale  $Na^2SO^4 + 10H^2O$  si trasforma in una soluzione satura del sale anidro. Quando la pressione  $p$  aumenta, aumenta anche la temperatura  $t$ , alla quale avviene questa trasformazione.

Il secondo sistema trifase idrato + soluzione + vapore (H, s, V) trova anche in equilibrio completo; la linea EA gli corrisponde. Le linee EA e DA si intersecano nel punto A, dove si hanno le quattro fasi idrato + sale + soluzione + vapore; questo sistema ( $N = n + 2$ ) è in equilibrio assoluto; la temperatura  $t'$  è uguale a  $32,4^\circ$  e la pressione  $p'$  del vapore è completamente determinata (un poco inferiore alla tensione di vapore sopra l'acqua pura a  $32,4^\circ$ ). Il punto A è un punto quadruplo, perché vi si incontrano ancora altre due rette. La linea AC si riferisce al sistema sale + soluzione + vapore (S, s, V); l'idrato è completamente scomposto. Infine, la linea AB si riferisce al sistema idrato + soluzione + sale (H, s, S); si constata che più la pressione è elevata, maggiore è anche la temperatura alla quale l'idrato si scompone in soluzione e in sale anidro. I sistemi a due fasi, che sono in equilibrio incompleto ( $N = n$ ) e che occupano ciascuno uno dei quattro domini del piano sono: soluzione + sale (s, S), sale + vapore (S, V), idrato + vapore (H, V) e idrato + soluzione (H, s). I sistemi idrato + sale (H, S, in III e IV) e soluzione + vapore (s, V, in IV e I) occupano ciascuno due domini del piano.



Il punto quadruplo di trasformazione A è stato oggetto di numerose ricerche. Löwenhertz (1895) ha trovato per questo punto  $t' = 32,39^\circ$ ; Richards e Churchill (1898) hanno ottenuto  $t' = 32,38^\circ$ ; Meyerhoffer e Saunders (1898)  $t' = 32,35^\circ$ ; infine Richards e Wells (1903),  $t' = 32,383^\circ \pm 0,001^\circ$ . Questa temperatura può essere utilizzata come punto fisso termometrico. In un lavoro più recente, Richards e Churchill (1899) hanno effettuato una misura che non è ancora del tutto esatta, per sette sali, della temperatura  $t'$  (scala a idrogeno) relativa al punto quadruplo e hanno trovato:

|                     | $t'$          |                      | $t'$         |
|---------------------|---------------|----------------------|--------------|
| Cromato di sodio    | $19,63^\circ$ | Cloruro di manganese | $57,7^\circ$ |
| Carbonato di sodio  | $35,2^\circ$  | Fosfato trisodico    | $73,3^\circ$ |
| Trisolfato di sodio | $47,9^\circ$  | Idrossido di bario   | $77,9^\circ$ |
| Bromuro di sodio    | $50,7^\circ$  |                      |              |

Nelle loro recenti ricerche, Richards e Wells (1906) hanno ottenuto, per il bromuro di sodio,  $t' = 50,674^\circ$ . Il cloruro di sodio ( $NaCl \cdot 2H^2O$ ) a  $-10^\circ$  e il cloruro di stronzio a  $61,5^\circ$

potrebbero forse dare risultati utili anche in termometria. Travers, nella sua opera *Experimentelle Untersuchungen von Gasen*, Braunschweig, 1905, p. 358, fornisce una tabella dei punti di trasformazione, le cui indicazioni differiscono da quelle precedenti di  $0,1^\circ$ ; ha ottenuto per il cloruro di stronzio  $t' = 61,1^\circ$ .

Matignon (1908) ha pubblicato uno studio molto interessante e molto dettagliato sui sistemi monovarianti.

C. *Altri esempi.* - Roozeboom ha studiato anche tutta una serie di sistemi formati da due sostanze, che possono dar luogo a quattro fasi e più. Tali sono i sistemi  $(H^2O, SO^3)$ ,  $(Cl^2, H^2O)$ ,  $(Br^2, H^2O)$ ,  $(HCl, H^2O)$ ,  $(Fe^2Cl^6, H^2O)$ ,  $(AzH^4Br, AzH^3)$ , ecc. In tutti questi casi ci sono fasi solide; in quest'ultima sono presenti addirittura tre diverse fasi solide, che contengono rispettivamente 1, 3, 6 molecole di  $AzH^3$ . Stortenbecker ha fatto lo studio estremamente complicato del sistema  $(Cl, I)$ .

Il sistema  $(H^2O, SO^2)$  prevede cinque fasi: idrato solido  $SO^2 + 7H^2O$ , soluzione di  $SO^2$  in acqua, soluzione di acqua in  $SO^2$  liquido, miscela di vapori di  $SO^2$  e  $H^2O$ , ghiaccio. Queste cinque fasi non possono coesistere nel sistema. I sistemi di quattro fasi sono in equilibrio assoluto; sono noti due di questi sistemi, che corrispondono a due diversi punti quadrupli. Per uno: idrato solido + soluzione di  $SO^2$  in acqua + soluzione di acqua in  $SO^2$  liquido + miscela di vapori di  $SO^2$  e  $H^2O$ , si ha il punto  $p' = 177,3\text{ cm}$  in colonna di mercurio,  $t' = 12,1^\circ$ . L'altro: ghiaccio + idrato solido + soluzione di  $SO^2$  in  $H^2O$  + miscela di vapori di  $H^2O$  e  $SO^2$  può esistere solo per  $t' = -2,6^\circ$  e  $p' = 21,1\text{ cm}$  in una colonna di mercurio.

Citeremo anche che il sistema  $CaCO^3, CaO, CO^2$ , che è composto da due sostanze indipendenti  $CaO$  e  $CO^2$  (essendo  $CaCO^3$  una combinazione delle ultime due), così che si ha  $n = 2$  e tre fasi ( $N = 3 = n + 1$ ), deve, secondo la regola delle fasi, essere in equilibrio completo. È noto infatti che, in questo classico esempio di dissociazione, la pressione  $p$  è una determinata funzione della temperatura, purché siano presenti, oltre al gas  $CO^2$ , le due fasi solide.

Debray (1867), che per primo ha studiato questo sistema, ha trovato che a  $440^\circ$  la pressione è ancora non valutabile; a  $860^\circ$  (vapore di Cd), si ha  $p = 85\text{ mm}$  e a  $1040^\circ$  (vapore di Zn), si ha  $p = 520\text{ mm}$ . Se al sistema  $CaCO^3, CaO, CO^2$  proveniente da  $CaCO^3$  puro si aggiunge una certa quantità di  $CO^2$  o di  $CaO$ , la pressione non cambia finché il sistema rimane trifase. È istruttivo confrontare questo sistema con quello che nasce nella dissociazione di  $AzH^4Cl$  e che consiste di  $AzH^4Cl, HCl, AzH^3$ . Anche qui abbiamo due componenti ( $n = 2$ ), ma solo due fasi ( $N = 2$ ), poiché  $HCl, AzH^3$  formano una sola fase. Il sistema è quindi divariante e si ha  $p = f(t, c)$ , dove  $c$  è la concentrazione della fase gassosa, determinata dalle quantità relative di  $HCl, AzH^3$ . Quando una certa quantità di  $HCl$  o  $AzH^3$  viene aggiunta al sistema, che proviene da  $AzH^4Cl$ , la pressione  $p$  cambia.

Roozeboom è giunto a risultati estremamente interessanti studiando soluzioni saline di  $FeCl^3$ . Un'applicazione della teoria delle fasi è stata fatta da Duhem (1900) ai metalli e da Roozeboom (1900), in modo più particolare, all'acciaio.

III. TRE E QUATTRO COMPONENTI. - Quando  $n = 3$ , i sistemi a quattro fasi sono in equilibrio completo, (monovariante); un sistema di cinque fasi è in equilibrio assoluto in un punto quintuplo (invariante). Non è questa la sede per studiare casi così complicati; ci limiteremo a brevissime indicazioni. In particolare si possono considerare soluzioni acquose di due sali A e B, quando è possibile la formazione del doppio sale AB. Il sistema formato in particolare da tre sostanze  $Na^2SO^4, MgSO^4, H^2O$  è stato oggetto di uno studio completo. Il sistema a cinque fasi  $(Na^2Mg(SO^4)^2 \cdot 4H^2O \text{ (astrakanite)} + Na^2SO^4 + MgSO^4 + \text{soluzione} + \text{vapore})$  è in equilibrio assoluto (invariante) e può esistere solo per  $t' = 22^\circ$  e  $p' = 19,6\text{ mm}$  di mercurio,

Per  $n = 4$ , si ha un sistema invariante, quando il numero di fasi  $N = 6$ . Così, le quattro sostanze  $NaSO^4, KCl, H^2O$  formano il sistema  $KCl + NaSO^4 \cdot 10H^2O + NaCl + NaK^3(SO^4)^2 + \text{soluzione} + \text{vapore}$  che si trova in equilibrio assoluto per  $t' = 3,5^\circ$  in un punto sestuplo.

Numerosi casi di sistemi a tre componenti sono stati studiati da Schreinemakers (1897-1904) in particolare da Roozeboom, Meerburg e altri ancora. Più recentemente, Schreinemakers (1907-1910) ha considerato tutta una serie di sistemi con quattro componenti ( $n = 4$ ), ed in particolare ha considerato per primo (1907) il sistema acqua - alcool etilico - solfato di litio - solfato di ammonio, che è complicato dalla presenza di due fasi liquide; le due curve liquide si distinguono per la percentuale di alcol e di sali. Schreinemakers ha ulteriormente approfondito teoricamente in modo generale i diversi casi possibili di sistemi a quattro componenti, ed sperimentalmente vari casi speciali, ad es.  $H^2O - NaCl - BaCl^2 - CuCl^2 - H^2O$  - alcool etilico -  $AgAzO^3 - AzH^4AzO^3$ ,  $H^2O - CuCl^2 - BaCl^2 - AzH^4Cl$ ,  $H^2O - CuSO^4 - Li^2SO^4 - (AzH^4)^2SO^4$ ,  $H^2O$  - alcool etilico -  $NaCl - Na^2SO^4$ ,  $H^2O - Na^2O - BaO - HCl$ ,  $H^2O - CuSO^4 - CuCl^2 - (AzH^4)SO^4$ ,  $H^2O - Li^2SO^4 - FeSO^4 - (AzH^4)^2SO^4$  (1910).

Henry e A. Mayer (1904) hanno trovato che la regola della fase è applicabile alle soluzioni colloidali.

Osserveremo, per concludere, che la forma della regola delle fasi cambia, quando oltre alla pressione  $p$  e alla temperatura  $t$  altri fattori fisici influenzano ancora lo stato del sistema; tali sono, ad esempio, le forze capillari. Il grado di libertà  $F$  non è quindi più dato dalla formula  $F = n + 2 - N$ , ma dall'espressione più generale

$$F = n + 2 + r - N$$

dove  $r$  indica il numero di nuovi fattori fisici.

#### 4. Teoria termodinamica delle soluzioni diluite secondo Planck

Per soluzione diluita intenderemo una fase gassosa, liquida o solida contenente più sostanze, ma dove una di queste sostanze si trova in quantità molto maggiore delle altre. Chiameremo questa sostanza il solvente, le altre le sostanze disciolte. Sia, in una data soluzione diluita,  $n_0$  il numero di grammo-molecole del solvente,  $n_1, n_2, \dots$  i rispettivi numeri di grammo-molecole delle sostanze disciolte; supponiamo  $n_0$  grande rispetto agli altri  $n_i$ . Le grandezze

$$h_i = \frac{n_i}{\sum n_i} \quad (14.1)$$

dove  $i = 0, 1, 2, 3$ , ecc. saranno dette le concentrazioni;  $h_0$  è evidentemente vicino all'unità e gli altri  $h_i$  sono piccole frazioni. Si deduce dalla (1):

$$\sum h_i = 1 \quad (14.2)$$

Sia inoltre  $u_0$  l'energia,  $v_0$  il volume di una grammo-molecola del solvente e supponiamo che l'energia  $U$  e il volume  $V$  della soluzione possano essere rappresentati da espressioni della forma

$$U = n_0u_0 + n_1u_1 + n_2u_2 + n_3u_3 + \dots = \sum n_iu_i \quad (14.3)$$

$$V = n_0v_0 + n_1v_1 + n_2v_2 + n_3v_3 + \dots = \sum n_iv_i \quad (14.4)$$

In queste equazioni,  $u_i$  e  $v_i$  dipendono dalla corrispondente sostanza disciolta e dal solvente, ma non dalle altre sostanze disciolte. Quest'ultima ipotesi è ammissibile solo per soluzioni deboli. Quando si aggiunge alla soluzione una grammo-molecola di solvente, si ha  $n_0 + 1$  invece di  $n_0$  e si ottengono, invece di  $V$  e  $U$ , le espressioni  $V + v_0$  e  $U + u_0$ . La prima  $V + v_0$  mostra che la diluizione maggiore di una soluzione debole avviene senza contrazione o dilatazione e quindi senza lavoro esterno. La seconda  $U + u_0$  mostra che l'energia non varia più nella diluizione, cioè che anche il lavoro interno è nullo. Ne consegue che un aumento della diluizione di una soluzione debole non è accompagnato da alcun effetto calorico. Quando la diluizione della

soluzione produce una variazione di volume o è accompagnata da effetti calorifici, c'è l'indice delle trasformazioni chimiche tra le molecole delle sostanze diluite; allora, i numeri  $n_1, n_2, n_3$ , ecc., variano. Sia  $t$  la temperatura,  $p$  la pressione della soluzione. *Si tratta di determinare le condizioni di equilibrio della soluzione per dati valori di  $p, t$ , cioè le condizioni in cui non avviene alcuna trasformazione chimica nella soluzione modificante i numeri  $n_i, h_i$ .* Più brevemente, *si tratta di trovare le condizioni che devono soddisfare i numeri  $n_i$  o le concentrazioni  $h_i$  affinché ci sia equilibrio chimico nella soluzione diluita, quando  $p$  e  $t$  sono dati.* Sappiamo che l'equazione di equilibrio è  $d\Phi = 0$  o, dove  $d\Phi$  è la variazione del potenziale termodinamico, prodotta da una variazione del sistema (per  $t = \text{cost}$  e  $p = \text{cost}$ ) compatibile con le relazioni fondamentali che collegano le grandezze  $n_i$  (vedi oltre). Si ha  $\Phi = U - TS + pV$ , dove  $U$  denota l'energia,  $T$  la temperatura assoluta,  $S$  l'entropia della soluzione.

Planck impiega invece di  $\Phi$  la grandezza un poco modificata

$$-\frac{\Phi}{T} = S - \frac{U + pV}{T}$$

ma noi continueremo a utilizzare il potenziale termodinamico

$$\Phi = U - TS + pV$$

L'equazione fondamentale  $dS = \frac{dU + p dv}{T}$  (8,63c), dà

$$dS = \frac{dU + p dv}{T} = \frac{\sum n_i du_i + p \sum n_i dv_i}{T} = \sum n_i \frac{du_i + p dv_i}{T}$$

Poiché l'ultima somma deve essere un differenziale esatto, esistono funzioni  $s_i$  di  $t$  e  $p$  tali che

$$ds_i = \frac{du_i + p dv_i}{T} \quad (14.5)$$

e si ha pertanto  $dS = \sum n_i ds_i = \sum d(n_i s_i)$ . Se ne deduce

$$S = \sum (n_i s_i + b_i) \quad (14.6)$$

dove  $b_i$  è indipendente da  $p$  e  $t$ , ma può dipendere da  $n_i$ ; Planck ammette, per la determinazione delle quantità  $b_i$ , che, per  $t$  sufficientemente grande e  $p$  piccolo, l'intera soluzione può essere trasformata in una miscela di gas perfetti. Sebbene in realtà tale trasformazione sia irrealizzabile senza variazione dei numeri  $n_i$ , questa circostanza non può tuttavia, secondo Planck, avere alcuna influenza sull'esattezza del risultato finale del nostro calcolo. Abbiamo stabilito, per l'entropia di una miscela di gas, la formula

$$S = \sum n_i \left( c_i \log T + H \log \frac{T}{p} - H \log h_i + k_1 \right) \quad (14.7)$$

dove  $c_i$  è il calore specifico a volume costante,  $H$  un numero costante per tutti i gas, pari al coefficiente della formula  $pv = HT$  riferito ad una grammo-molecola di gas; le quantità  $k_i$  sono costanti indipendenti da  $n_i$ . I termini indipendenti di  $p$  e  $T$  devono essere uguali nelle (5) e (6); se ne deduce  $b_i = n_i (k_i - H \log h_i)$ , cosicché si ottiene

$$S = \sum n_i (s_i + k_i - H \log h_i) \quad (14.8)$$

Si ha di conseguenza, per il potenziale termodinamico  $\Phi = U - TS + pV$ ,

$$\Phi = \sum n_i u_i - \sum n_i T (s_i + k_i - H \log h_i) + p \sum n_i v_i$$

o

$$\Phi = T \sum n_i \left( H \log h_i - s_i - k_i + \frac{u_i + pv_i}{T} \right) \quad (14.9)$$

Poniamo

$$s_i + k_i - \frac{u_i + pv_i}{T} = \varphi_i \quad (14.10)$$

otteniamo

$$\Phi = T \sum n_i (H \log h_i - \varphi_i) \quad (14.11)$$

dove  $\varphi_i$  dipende da  $p$  e  $T$ . Supponiamo che una delle variazioni chimiche possibili sia (per  $T = \text{cost}$  e  $p = \text{cost}$ ) determinata dalla variazione delle grandezze  $n_i$ ; l'equazione  $d\Phi = 0$  dà allora

$$\sum (H \log h_i - \varphi_i) \delta n_i + H \sum n_i \delta \log h_i = 0$$

Il secondo termine è uguale a zero; infatti,  $\sum n_i \delta \log h_i = \sum \frac{n_i}{h_i} \delta h_i$  o  $\frac{n_i}{h_i} = \sum n_i$ , di conseguenza il secondo termine diviene  $\sum n_i \sum \delta h_i = \sum n_i \delta \sum h_i = 0$ , poiché  $\sum h_i = 1$  e  $\delta \sum h_i = 0$ . Rimane quindi

$$\sum (H \log h_i - \varphi_i) \delta n_i = 0 \quad (14.12)$$

Le variazioni  $\delta n_i$  non possono essere scelte arbitrariamente, poiché le trasformazioni chimiche possono avvenire solo attraverso la scomposizione o la formazione di intere molecole. Le grandezze  $\delta n_i$  devono rapportarsi tra loro come i numeri interi  $v_i$ , che indicano quante molecole di una data sostanza si formano ( $v_i < 0$ ) o si scompongono ( $v_i > 0$ ). Sostituiamo nella (9,a) le grandezze  $\delta n_i$  con i numeri interi  $v_i$  che gli sono proporzionali; si ha

$$\sum v_i \log h_i = \frac{1}{H} \sum v_i \varphi_i \quad (14.13)$$

Il secondo membro è indipendente da  $n_i$  o  $h_i$ ; è una funzione di  $p$  e  $t$  che indicheremo con  $\log K(p, t)$  o semplicemente con  $\log K$ . Si ottiene così infine la condizione di equilibrio di una soluzione diluita, cioè la condizione per cui non c'è reazione caratterizzata dai numeri  $v_i$ :

$$\sum v_i \log h_i = \log K(p, t) \quad (14.14)$$

o

$$h_0^{\nu_0} h_1^{\nu_1} h_2^{\nu_2} \dots = K(p, t) \quad (14.15)$$

Quando sono ancora possibili altre reazioni, si ottiene una serie di equazioni di equilibrio analoghe con diverse funzioni  $K$  e  $\nu_i$ . L'equazione (12) è chiamata equazione di Planck. L'equazione di Gibbs è un caso speciale dell'equazione di Planck, quella dove la soluzione considerata è gassosa. Va notato, tuttavia, che l'equazione Gibbs si riferisce non solo a soluzioni diluite, ma anche a qualsiasi miscelazione di gas; la funzione  $K(p, t)$  ha, nell'equazione di Gibbs, una forma completamente determinata.

Al variare di  $p$  e  $t$ , cambiano anche le condizioni di equilibrio. Stabiliamo ora le espressioni generali per le derivate parziali di  $\log K$  rispetto a  $p$  e a  $t$ . Sia  $s$  l'aumento di volume, che è accompagnato dalla reazione definita dai numeri  $\nu_i$ , e sia  $q$  la quantità di calore assorbita in questa reazione. Si ha evidentemente  $s = \sum \nu_i p_i$ ; l'energia aumenta di  $\sum \nu_i u_i$  e il lavoro esterno è  $ps = p \sum \nu_i v_i$ . Esprimendo  $q$  in unità meccaniche, si ottiene  $q = \sum \nu_i u_i + p \sum \nu_i v_i$ . L'uguaglianza  $\log K = \frac{1}{H} \sum \nu_i \varphi_i$  dà

$$\frac{\partial \log K}{\partial T} = \frac{1}{H} \sum \nu_i \frac{\partial \varphi_i}{\partial T} \quad \frac{\partial \log K}{\partial p} = \frac{1}{H} \sum \nu_i \frac{\partial \varphi_i}{\partial p} \quad (14.16)$$

Dalla (8,a) si ha

$$d\varphi_i = ds_i - \frac{du_i + p dv_i + v_i dp}{T} + \frac{u_i + pv_i}{T^2} dT$$

o, cfr. (4,a),

$$d\varphi_i = \frac{u_i + pv_i}{T^2} dT - \frac{v_i}{T} dp$$

Si deduce

$$\frac{\partial \varphi_i}{\partial T} = \frac{u_i + pv_i}{T^2} \quad \frac{\partial \varphi_i}{\partial p} = -\frac{v_i}{T}$$

e dalla (12,a)

$$\frac{\partial \log K}{\partial T} = \frac{1}{HT^2} (\sum \nu_i u_i + p \sum \nu_i v_i) \quad \frac{\partial \log K}{\partial T} = -\frac{1}{HT} \sum \nu_i v_i$$

o

$$\frac{\partial \log K}{\partial T} = \frac{q}{HT^2} \quad (14.17)$$

$$\frac{\partial \log K}{\partial T} = -\frac{s}{HT} \quad (14.18)$$

Queste formule estremamente notevoli mostrano che, se la reazione avviene senza effetti termici ( $q = 0$ ), la condizione di equilibrio è indipendente dalla temperatura; se la reazione avviene senza variazione di volume ( $s = 0$ ), la condizione di equilibrio è indipendente dalla pressione.

Naturalmente occorre intendere per equilibrio proprio l'assenza della reazione a cui si riferiscono le quantità  $q$  e  $s$ .

Le formule fondamentali (11), (12), (13) e (14) che abbiamo appena stabilito relative a un'unica soluzione diluita, cioè ad un'unica fase gassosa, liquida o solida. La formula (13) era peraltro già stata introdotta da Van't Hoff come condizione dell'equilibrio chimico.

Passiamo ora al caso di un sistema formato da un numero qualsiasi di fasi, ciascuna delle quali rappresenta una soluzione diluita, cioè contenente una sostanza in quantità molto maggiore delle altre, potendo questa sostanza non essere la stessa nelle diverse fasi. Si può anche avere una tale sostanza dominante nella fase gassosa. È facile vedere che le formule (11), (12), (13) e (14) sono applicabili anche a un tale sistema. Abbiamo infatti, in ogni fase, per la grandezza  $\Phi$ , un'espressione come la (9) e quindi si può scrivere il potenziale termodinamico dell'intero sistema

$$\Phi = T \sum [n_0 (H \log h_0 - \varphi_0) + n_1 (H \log h_1 - \varphi_1) + n_2 (H \log h_2 - \varphi_2) + \dots] \quad (14.19)$$

dove la sommatoria si estende alle  $N$  fasi del sistema, che contiene  $N$  termini, essendo  $n$  il numero delle diverse sostanze o dei vari tipi di molecole presenti nel sistema. Scriviamo l'equazione  $\delta\Phi = 0$  e sostituiamo tutti i  $\delta n_i$  con le grandezze  $\nu_i$  che sono loro proporzionali, osservando che la variazione può ora essere accompagnata dal passaggio delle molecole o delle loro parti costitutive da una fase in un'altra. Considerazioni del tutto analoghe alle precedenti danno, invece delle (10), (11) e (12),

$$\sum (\nu_0 \log h_0 + \nu_1 \log h_1 + \nu_2 \log h_2 + \dots) = \frac{1}{H} \sum \nu_i \varphi_i = \log K(p, t) \quad (14.20)$$

$$h_0^{\nu_0} h_1^{\nu_1} h_2^{\nu_2} \dots = K(p, t) \quad (14.21)$$

Il significato del simbolo  $\sum$  è lo stesso come nella formula (14,a). Nell'equazione (16), il numero di fattori a sinistra è uguale a  $Nn$ , e tra le grandezze  $h_i$ , almeno  $N - 1$  sono vicine all'unità; il sistema può infatti contenere una sola fase gassosa, per la quale le  $h_i$  non sono soggette ad alcuna condizione; di conseguenza, vi sono nel sistema  $N - 1$  o  $N$  soluzioni diluite, ciascuna delle quali contiene un  $h_i$  vicino all'unità. È facile vedere che le formule (13) e (14),

$$\frac{\partial \log K}{\partial T} = \frac{q}{HT^2} \quad (14.22)$$

$$\frac{\partial \log K}{\partial T} = -\frac{s}{HT} \quad (14.23)$$

restano ancora vere per il sistema attualmente considerato. Le importanti conclusioni, che derivano dalle (13) e (14), si applicano anche a questo sistema. Planck ha dedotto ancora un'altra conseguenza dall'equazione (15). La funzione  $K$  rimanendo finita, fa sì che nessun  $h_i$  può essere nullo; di conseguenza, in ogni fase, devono essere presenti, anche in piccole quantità, tutti i tipi di molecole generalmente possibili. Questo spiega perché un corpo gassoso, liquido o solido non può mai liberarsi in modo assoluto delle ultime tracce delle sostanze che vi sono disciolte. Planck è giunto anche alla conclusione che tra corpi solidi posti a contatto deve esserci sempre una diffusione, anche se estremamente lenta.

Uno studio critico della precedente teoria da parte di Cantor (1903) ha dato luogo a una risposta dettagliata di Planck (1903).

Un'estensione della stessa teoria si deve a Jahn (1902), che ha considerato il caso particolare in cui la soluzione contiene un elettrolita e gli ioni prodotti dalla sua dissociazione, per cui nel solvente sono contenute in tutto tre sostanze disciolte. Jahn suppose che esistano ancora, nelle espressioni (3) e (4), di  $U$  e  $V$ , termini dipendenti dall'azione reciproca di queste tre sostanze e del solvente.

Possiamo anche collegare a quanto detto diversi lavori di Helmholtz, Duhem, Oumow, ecc. Schiller (1901) ha sviluppato una teoria termodinamica delle soluzioni sature.

## 5. Solubilità

I dati sperimentali, riguardanti la solubilità delle sostanze allo stato solido, liquido o gassoso, sono stati indicati nel Volume I. Ci proponiamo, in questo paragrafo e nei successivi, di studiare, tra i fenomeni che compaiono in soluzione, quelli che non sono ancora stati discussi; ci collocheremo soprattutto dal punto di vista teorico ed in particolare applicheremo i risultati della termodinamica.

Lo scioglimento di una sostanza è generalmente accompagnata dall'emissione o dall'assorbimento di una certa quantità di calore, che chiameremo calore di dissoluzione. Considereremo positiva questa quantità di calore, quando è *liberata* nella soluzione; nella maggior parte dei casi il calore di dissoluzione è negativo, cioè la dissoluzione è accompagnata da raffreddamento. Diamo nel § 7 un'esposizione delle ricerche sperimentali e teoriche concernenti il calore di dissoluzione.

Clausius, Arrhenius e Planck sono i fondatori della teoria della dissociazione delle soluzioni acquose di elettroliti; i fondamenti di questa teoria sono già stati indicati nel volume I.

Le sostanze disciolte esercitano una pressione di natura particolare sulle pareti ad esse impermeabili, ma permeabili al solvente. Abbiamo già parlato nel Volume I di questa pressione, detta pressione osmotica, che è stata studiata per la prima volta in modo approfondito da Pfeffer. Altri dettagli, in particolare i rapporti tra pressione osmotica e vari fenomeni, verranno presi in considerazione in seguito.

Fu sulla base degli esperimenti di Pfeffer che Van't Hoff propose la sua famosa analogia tra sostanze disciolte e gas, secondo la quale la pressione osmotica di una sostanza disciolta non dissociata è uguale alla pressione che si eserciterebbe se questa sostanza avesse allo stato gassoso il volume  $v$  e la temperatura  $T$  della soluzione. Una soluzione diluita è analoga ad un gas rarefatto, che segue le leggi di Boyle e Mariotte, e di conseguenza si può applicare ad essa l'equazione

$$Pv = RT \quad (14.24)$$

dove  $P$  indica la pressione osmotica e  $R$  una costante, inversamente proporzionale alla densità o peso molecolare della sostanza disciolta che occupa il volume  $v$ . Per una soluzione elettrolitica acquosa, si ha, invece della (19),

$$Pv = iRT \quad (14.25)$$



dependendo il fattore  $i$  dal grado di dissociazione. Abbiamo già parlato nel volume I della teoria di Van't Hoff.

La pressione ha una certa influenza sulla solubilità di una sostanza (Volume I). Questa solubilità dipende tanto dalla natura della sostanza quanto da quella del solvente; ma non siamo ancora riusciti a determinare questa dipendenza con qualche generalità. Fanno eccezione le regole trovate da Carnellet e A. Thomson relative ai composti isomerici.

1. Quando un gruppo di composti organici isomerici è ordinato in serie, da un lato secondo il loro grado di solubilità e dall'altro secondo il loro punto di fusione, le due serie sono identiche, il composto che fonde più facilmente essendo allo stesso tempo il più facilmente solubile. Su 1778 casi raccolti dagli autori precedenti, questa regola è stata confermata 1755 volte.

2. Inoltre, per un gruppo di acidi isomerici, la serie, ottenuta distribuendo i sali di questi acidi secondo il loro punto di fusione e secondo la loro solubilità, coincide con la serie ottenuta per gli acidi stessi. Questa regola è stata verificata in 138 casi su 143.

3. L'ordine di successione degli isomeri, nella serie che abbiamo appena citato, non dipende dalla natura del solvente. Nei 666 casi studiati, questa regola è stata costantemente confermata.

4. Il rapporto delle solubilità di due isomeri è circa lo stesso per tutti i solventi.

5. Walden (1906) aveva già trovato che la forza di dissoluzione  $\mu$  di vari liquidi aumenta con la costante dielettrica  $k$  di questi liquidi. In un nuovo lavoro (1908), ha mostrato che la quantità  $\sqrt[3]{\mu}$ , che chiama la solubilità lineare, è proporzionale a  $k$ ; egli pone  $\mu = 100 : (n + N)$ , dove  $n$  è il numero delle molecole della sostanza disciolta in  $N$  molecole del liquido. Ha verificato questa regola per quanto riguarda la solubilità in 13 liquidi dello ioduro di tetraetilammonio  $Az(C^2H^6)^4I$ . Indicheremo solo i due valori estremi (per  $20^\circ - 25^\circ$ );

|                 | $\mu$  | $k$  | $D : \sqrt[3]{\mu}$ |
|-----------------|--------|------|---------------------|
| Acqua           | 3,318  | 76,0 | 50,5                |
| benzene bromata | 0,0037 | 7,5  | 48,9                |

Si ha in media  $D : \sqrt[3]{\mu} = 48$ ; il valore di  $\mu$  può variare in modo da diventare mille volte più grande. Per lo ioduro di tetrapropilammonio, la costante è 23.

Indicheremo ancora un'altra regola riguardante la solubilità delle serie omologhe, che è dovuta a L. Henry: nella serie degli acidi del tipo  $C^nO^4H^{2n-2}$  (acido ossalico  $C^2O^4H^2$ , acido malonico  $C^3O^4H^4$ , acido succinico  $C^4O^4H^6$ , acido pirotartarico  $C^5O^4H^8$ , ecc.), tutti gli acidi, per i quali  $n$  è un numero pari, sono molto poco solubili in acqua; tutti quelli, per cui  $n$  è un numero dispari, sono invece facilmente solubili.

L'influenza della temperatura sulla solubilità è stata studiata in dettaglio nel Volume I, e sembra superfluo dare altre indicazioni sui numerosi fatti raccolti da vari autori: Paggiale, Alluard, Mulder, Kremfrs, Coppet, Thilden e Schenstone (temperatura sopra a  $100^\circ$ ), Etard, Nordenskjöld, ecc.

Considereremo ora i tentativi effettuati, per stabilire teoricamente come la solubilità dipenda dalla temperatura. Le Chatelier e Van't Hoff (1885-1886) formularono quasi contemporaneamente la seguente teoria. Abbiamo ottenuto, per il passaggio dallo stato solido o liquido allo stato gassoso, la seguente formula:

$$\rho = AT(\sigma - s) \frac{\partial p}{\partial t} \quad (14.26)$$

dove  $\rho$  indica il calore latente di vaporizzazione,  $\sigma$  il volume specifico del vapore,  $s$  il volume specifico del corpo allo stato solido o liquido,  $A$  l'equivalente termico del lavoro. Trascurando  $s$  e sostituendo la lettera  $\sigma$  con  $v$ , si ottiene

$$\frac{\partial p}{\partial T} = \frac{\rho}{ATv} \quad (14.27)$$

Secondo Van't Hoff, la dissoluzione è un fenomeno del tutto analogo alla vaporizzazione e si può quindi applicare la formula (22) alle soluzioni, sostituendo  $p$  con la pressione osmotica  $P$ ;  $\rho$  è il calore negativo di dissoluzione, così che si ha  $\rho > 0$ , se la dissoluzione è accompagnata da un assorbimento di calore. La pressione osmotica  $P$  può ovviamente servire per misurare la solubilità, cioè la quantità di sostanza distribuita nell'unità di volume del solvente. La formula (22) mostra che  $\rho$  e  $\frac{\partial P}{\partial T}$  devono avere lo stesso segno. Ne risulta che *la solubilità deve aumentare contemporaneamente alla temperatura, quando la dissoluzione è accompagnata da un assorbimento di calore; al contrario, la solubilità deve diminuire all'aumentare della temperatura, se c'è liberazione di calore nella soluzione*. Abbiamo già presentato questa proposizione come conseguenza necessaria del principio di Le Chatelier e Braun. Il primo caso è il più frequente; il secondo avviene per calce, il solfato di cerio e vari altri sali. Se si porta l'espressione di  $v$  dedotta dalla (20) nella (22), viene

$$\frac{1}{P} \frac{\partial P}{\partial T} = \frac{\partial \log P}{\partial T} = \frac{\rho}{iART^2} \quad (14.28)$$

per le soluzioni non dissociate, si ha

$$\frac{\partial \log P}{\partial T} = \frac{\rho}{ART^2} \quad (14.29)$$

Torneremo al § 7 su questa formula (24), in relazione ai fenomeni calorifici che accompagnano la dissoluzione e la diluizione.

La questione della solubilità di una sostanza solida vicino o al di sopra del suo punto di fusione è di grande interesse. In alcuni casi, la sostanza è completamente solubile al punto di fusione, cioè la sostanza liquida e il solvente si mescolano in tutte le proporzioni. È il caso, ad esempio, dell' $AgAzO^3$ , la cui solubilità in acqua è stata studiata da Etard in tubi saldati alla lampada, a temperature notevolmente superiori a  $100^\circ$ . Ha trovato, per la solubilità (numero di parti della sostanza in 100 parti della soluzione), l'espressione  $81 + 0,1328t$ , che dà la solubilità da  $100$  a  $198^\circ$ ; ora  $198^\circ$  è proprio il punto di fusione dell'azotato d'argento. In altri casi, la sostanza liquida possiede un certo grado di solubilità.

Walker ha ricavato dalla (24) la formula notevole

$$\lambda = RT_0 (\tan \alpha' - \tan \alpha) \quad (14.30)$$

essendo  $\lambda$  il calore latente di fusione della sostanza,  $T_0$  il punto di fusione. Il significato di  $\alpha$  e  $\alpha'$  è il seguente: se  $P$  e  $P'$  sono le pressioni osmotiche delle soluzioni della sostanza solida e della sostanza liquida o le solubilità ad esse proporzionali, troviamo che  $T \log P$  e  $\log P'$  sono funzioni lineari di  $T$  e possono quindi essere rappresentate da rette, prendendo  $T$  come ascissa. Queste due rette si intersecano nel punto  $T_0$  e  $\alpha, \alpha'$  sono gli angoli che formano con l'asse delle ascisse. Studiando i rapporti di solubilità, si può calcolare  $\lambda$  usando la (25). Walker ha mostrato che la formula (25) presenta un accordo soddisfacente con le osservazioni; per una soluzione di acqua in etere, otteniamo  $\lambda = 77$  (invece di 80), se si ammette che la formula  $H^4O^2$  corrisponda alla molecola di acqua nell'etere.

## 6. Pressione osmotica e diffusione nelle soluzioni

La parte sperimentale delle questioni relative alla pressione osmotica e alla diffusione sono state esposte in modo sufficientemente dettagliato nel volume I in modo che non sia necessario tornare su di esse qui. Indicheremo solo le basi teoriche di questi fenomeni e più avanti le relazioni tra la pressione osmotica e gli altri fatti fisici.

Mostriamo dapprima come l'equazione  $Pv = RT$  relativa alla pressione osmotica può essere dedotta dalla teoria di Planck esposta nel § 4. Consideriamo un sistema composto da due

fasi liquide, essendo la prima fase una soluzione diluita che contiene  $n_1$  grammo-molecole della sostanza disciolta e  $n_0$  grammo-molecole del solvente, con la seconda fase formata dal solvente puro. Le due fasi possiedono la stessa temperatura e sono separate da un tramezzo semipermeabile, che permette solo il passaggio del solvente. Le concentrazioni sono le seguenti:

$$h_0 = \frac{n_0}{n_0+n_1} \quad h_1 = \frac{n_1}{n_0+n_1} \quad h' = 1$$

le prime due concentrazioni si riferiscono alla prima fase, la terza alla seconda fase. Per  $p$  e  $t$  costanti è possibile una sola variazione: il passaggio di una molecola del solvente dalla prima fase alla seconda. Abbiamo, in questo caso,

$$\nu_0 = -1 \quad \nu_1 = 0 \quad \nu' = +1$$

La formula (15) dà

$$-\log h_0 = \frac{1}{H} (-\varphi_0 + \varphi')$$

o

$$\log \left( 1 + \frac{n_1}{n_0} \right) = \frac{1}{H} (\varphi' - \varphi_0) \quad (14.31)$$

Per  $n_1/n_0$  piccolo, si può sostituire  $\log \left( 1 + \frac{n_1}{n_0} \right)$  con  $\frac{n_1}{n_0}$ . Le grandezze  $\varphi'$ ,  $\varphi_0$  relative al solvente nelle due fasi, sono funzioni di  $p, t$ ; ma, poiché la temperatura  $t$  è la stessa nelle due fasi, le pressioni, che indicheremo con  $p_0, p'$ , devono essere diverse. Possiamo assumere in prima approssimazione, vedi (8, a), che si ha

$$\varphi' = \varphi_0 + (p' - p_0) \frac{\partial \varphi}{\partial p} = \varphi_0 - (p' - p_0) \frac{v_0}{T}$$

dove  $v_0$  è il volume di una grammo-molecola del solvente; abbiamo allora, invece della (26)

$$\frac{n_1}{n_0} = (p_0 - p') \frac{v_0}{HT}$$

La differenza  $p_0 - p'$  è precisamente la pressione osmotica  $P$ , di modo che

$$P \frac{n_0 v_0}{n_1} = HT$$

d'altra parte  $n_0 v_0$  differisce pochissimo dal volume dell'intera soluzione e di conseguenza  $n_0 v_0 / n_1$  è uguale al volume occupato nella soluzione da una grammo-molecola della sostanza disciolta; designando questo volume con  $v$ , si ottiene, per una grammo-molecola della sostanza disciolta,  $Pv = HT$ , e, per l'unità di peso

$$Pv = RT$$

che è la formula di van't Hoff.

Wilmann (1898) ha teoricamente stabilito che deve esistere anche una legge analoga a quella di Dalton per la pressione osmotica di una miscela di più corpi disciolti.

Non possiamo indicare qui tutti i dettagli della ricchissima bibliografia relativa alla pressione osmotica. DSi deve menzionare in primo luogo, dopo Van't Hoff, i lavori di Arrhénius, Nernst, Boltzmann, Duhem, Riecke, Bredig, Van der Waals, Tammann, Planck, Noyes, Poynting, Grouzinetseff, Lord Rayleigh, Schreber, Barmwater, Ewan, ecc.

Nernst ha fornito una teoria della diffusione delle sostanze disciolte, basata sulla nozione di pressione osmotica. Esporremo solo gli elementi di questa teoria e tralascieremo in particolare tutto ciò che riguarda la dipendenza tra diffusione ed elettrolisi (velocità degli ioni, eccetera.); ritorneremo su questo argomento nel volume IV.

Indichiamo anzitutto il principio della vecchia teoria della diffusione, che si deve a Fick (Volume I). Supponiamo che una soluzione riempi un vaso cilindrico, lungo l'asse del quale conteremo le coordinate  $x$ . Sia  $s$  l'area della sezione trasversale del recipiente,  $h$  la concentrazione nella sezione  $x$ , cioè il numero di grammo-molecole della sostanza contenuta nell'unità di volume della soluzione; si ha  $h = f(x)$ . La quantità  $S$  di sostanza disciolta, che attraversa nel tempo  $\tau$  la sezione  $s$ , è uguale a

$$S = -ks\tau \frac{dh}{dx} \quad (14.32)$$

dove  $k$  è il coefficiente di diffusione e dove  $S$  è espresso in grammo-molecole. Numericamente,  $k$  è uguale alla quantità di sostanza, che per unità di tempo attraversa l'area unitaria della sezione, quando la concentrazione varia di un'unità per unità di lunghezza. Come unità di tempo si sceglie solitamente il giorno (24 ore), pari a 86400 secondi. Secondo le osservazioni di Scheffer, si ha, ad esempio, per l'urea ( $COAz^2H^4 = 60$ ),  $k = 0,81$  a  $7,5^\circ$ .

Passiamo ora alla teoria di Nernst. Sia  $K$  la forza che deve agire su una grammo-molecola di una sostanza, in modo che si muova in soluzione con una velocità di  $1 \text{ cm/s}$ . In uno strato di spessore  $dx$ , sono presenti  $hsdx$  grammo-molecole della sostanza; questa è in movimento, perché la stessa pressione osmotica non agisce su entrambi i lati: su una sezione, si ha la pressione  $sP$  e sull'altra, la pressione  $s\left(P + \frac{dP}{dx}dx\right)$ . La forza che agisce sullo strato è quindi  $-s\frac{dP}{dx}dx = -sP_0\frac{dh}{dx}dx$ , dove  $P_0$  è la pressione osmotica per la concentrazione  $h = 1$ . Una grammo-molecola è sollecitata dalla forza  $-sP_0\frac{dh}{dx}dx : hsdx = -\frac{P_0}{h}\frac{dh}{dx}$  e sotto la sua azione la sostanza che si trova nello strato si sposta con la velocità  $-\frac{P_0}{Kh}\frac{dh}{dx} \text{ cm/s}$ . Uno strato liquido spesso  $1 \text{ cm}$  contiene una quantità di  $sh$  di sostanza; pertanto, in un secondo, lo strato è attraversato da  $-\frac{P_0}{Kh}\frac{dh}{dx}sh = -\frac{P_0s}{K}\frac{dh}{dx}$  grammo-molecole della sostanza. In  $\tau$  giorni la quantità di sostanza che ha attraversato lo strato è

$$S = -86400 - \frac{P_0s\tau}{k} \frac{dh}{dx} \quad (14.33)$$

Confrontando questa formula con la (27), otteniamo

$$K = \frac{86400P_0}{k} \quad (14.34)$$

dove  $P_0$  è uguale alla pressione di una grammo-molecola di gas, che riempie l'unità di volume ad una data temperatura  $t$ . Se si mette in relazione  $k$  con  $1 \text{ cm}^2$  e se si esprime  $K$  in chilogrammi,  $P_0$  è uguale alla pressione in chilogrammi per centimetro quadrato che è esercitata, ad esempio, da  $32 \text{ g}$  di ossigeno contenuto in  $1 \text{ cm}$ . Si sa che  $32 \text{ g}$  di ossigeno a  $0^\circ$  e alla pressione di  $1 \text{ atm} = 1,033 \text{ kg/cm}^2$  occupano un volume di  $22376 \text{ cm}^3$ ; ne deduciamo  $P_0 = 22376 \times (1 + \alpha t)$ . Portiamo questo valore nella (29) e otteniamo

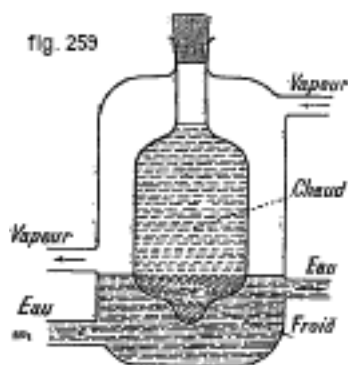
$$K = \frac{2 \cdot 10^9 (1 + \alpha t)}{k} \text{ kg} \quad (14.35)$$

Questa notevole formula ci permette di calcolare la forza sotto l'azione della quale la sostanza disciolta si muove nel solvente, quando è noto il coefficiente  $k$  di diffusione; quest'ultimo deve essere riferito a  $1 \text{ cm}^3$  e a un giorno preso come unità di area e di tempo. Abbiamo detto sopra che  $k = 0,81$  per l'urea alla temperatura  $t = 7,5^\circ$ ; ciò dà  $K = 2.500$  milioni di chilogrammi per la forza che imprime a  $60 \text{ kg}$  di urea, in soluzione acquosa, una velocità di  $1 \text{ cm/s}$ . L'enorme valore di questa forza si spiega col fatto che la sostanza contenuta nella soluzione si trova divisa in piccolissime particelle, le quali subiscono una grandissima resistenza nel loro movimento; basta ricordare solo con quale lentezza piccole particelle di polvere cadono nell'aria.

La teoria della diffusione gioca un ruolo importante nello studio della dissociazione elettrolitica e del movimento degli ioni sotto l'influenza delle forze elettriche. Le ricerche fatte su questo argomento e di cui Nernst è stato promotore, saranno esposte nel Volume IV.

Tra gli autori, che hanno dato importanti contributi alla teoria della diffusione, citeremo Wiedeburg, Scheffer, Boltzmann, Arrhenius, Kawalki, Öholm, Rose (diffusione di un elettrolita a due ioni con parziale dissociazione di questi), Abegg e Rose, Thovet, etc.

I fenomeni di diffusione sono legati al fenomeno di Ludwig-Soret, scoperto prima da Ludwig (1856), poi indipendentemente da Scheffer (1879), e che il più delle volte porta il nome di quest'ultimo. Consiste nel fatto che in una soluzione, le cui diverse parti sono a temperature differenti, si produce uno spostamento di concentrazione, diffondendosi la sostanza disciolta dalle parti più calde verso quelle più fredde. Van't Hoff (1887) ha mostrato che questo fenomeno risulta dal fatto che la pressione osmotica aumenta in proporzione alla temperatura assoluta; è del tutto analogo al corrispondente fenomeno che si conosce nei vapori. Recentemente è stato studiato da Abegg (1898) e Bancroft (1904). Abegg ha costruito lo strumento rappresentato in figura 259: il recipiente interno contiene la soluzione, quello esterno è diviso in due camere da una parete; la camera superiore è attraversata dal vapore, la camera inferiore dall'acqua fredda. Con soluzioni di NaCl, KI,  $CuSO_4$  (in  $H_2SO_4$  diluito), i cristalli della sostanza disciolta si separano nella camera inferiore. Bancroft ha mostrato che, nelle miscele di liquidi, la direzione della diffusione dipende dalla concentrazione, per cui, per una data concentrazione, non avviene alcuna diffusione; questo è stato confermato in miscele di acetone e acqua.



Abbiamo visto che la tensione di vapore dipende dalla curvatura della superficie del liquido; vedremo in seguito che la tensione di vapore di una soluzione dipende dalla concentrazione. Kaufler (1902) ha stabilito, combinando queste due proposizioni, che se la curvatura della superficie del liquido non è costante, deve esserci uno spostamento dell'equilibrio osmotico. Se quindi una soluzione è in parte in un grande recipiente, in parte in un tubo capillare a menisco concavo, si deve avere una diffusione della sostanza disciolta verso la superficie concava. Kaufler ha sottolineato che questo fenomeno deve svolgere un ruolo importante nella tintura delle fibre di cotone; una fibra è un tubo estremamente sottile ( $4\mu$  diametro interno), attraverso il quale si diffonde un grande eccesso della sostanza colorante.

## 7. Calori di dissoluzione e diluizione

La dissoluzione di una sostanza in un'altra è quasi sempre accompagnata dall'assorbimento o dall'emissione di una certa quantità di calore; considereremo positiva la quantità di calore ceduta. Approfondendo ulteriormente lo studio del fenomeno, siamo portati a distinguere sei diverse quantità di calore, legate tra loro da relazioni facili da stabilire. Queste quantità di calore sono le seguenti (prenderemo l'acqua come solvente):

1. *Calore di dissoluzione*  $Q$ , che si libera quando si scioglie 1 g di sostanza in acqua.
2. *Limite  $Q'$  del calore di dissoluzione*  $Q$ , che si sprigiona quando si scioglie 1 g di sostanza in una grandissima quantità di acqua;  $Q'$  è il valore di  $Q$  per  $W$  infinito.
3. *Calore di saturazione o calore integrale di dissoluzione*  $Q_0$ , che si libera quando si scioglie 1 g di sostanza in una quantità  $w_0$  g di acqua tale da ottenere una soluzione satura.

4. *Calore di dissoluzione*  $dq$  in una soluzione, che si libera quando si scioglie la quantità di sostanza  $d\pi$  in peso in  $w_0 g$  di acqua, già contenente  $\pi g$  della sostanza disciolta; si ha naturalmente  $\pi < 1$ , poiché per  $\pi = 1$  la soluzione deve essere satura.

5. *Calore di dissoluzione*  $dq_1$  in una soluzione satura, che si libera aggiungendo in  $w_0 g$  di acqua, già contenente una quantità di sostanza disciolta prossima a  $1 g$ , il peso  $d\pi$  di sostanza che rende la soluzione satura.

6. *Calore di diluizione*  $dQ$ , che si libera quando si aggiunge a una soluzione, che contiene  $1 g$  di sostanza disciolta in  $w g$  d'acqua, la quantità d'acqua  $dw$ .

È facile vedere quali relazioni esistono tra queste grandezze. È chiaro anzitutto che le quantità  $dq$  e  $dQ$  si possono esprimere nel modo seguente

$$dq = f(\pi) d\pi \quad dQ = F(w) dw \quad (14.36)$$

poiché  $dq$  dipende dalla quantità  $\pi$  di sostanza già disciolta in  $w_0 g$  di acqua e che viceversa  $dQ$  dipende dalla quantità  $w$  di acqua già contenuta in una soluzione, che contiene  $1 g$  di sostanza disciolta. Si ha inoltre

$$dq_1 = f(1) d\pi \quad \frac{dq_1}{d\pi} = \lim \left( \frac{dq}{d\pi} \right)_{\pi=1} \quad (14.37)$$

$$Q_0 = \int_{\pi=0}^{\pi=1} dq = \int_0^1 f(\pi) d\pi \quad (14.38)$$

Invece di sciogliere  $1 g$  di sostanza in  $W g$  di acqua, si può dapprima sciogliere  $1 g$  di sostanza in  $w_0 g$  di acqua per poi diluire la soluzione satura così ottenuta, aggiungendo  $(W - w_0) g$  di acqua; ciò dà

$$Q = Q_0 + \int_{w=w_0}^{w=W} dQ = Q_0 + \int_{w_0}^W F(w) dw \quad (14.39)$$

$$Q' = Q_0 + \int_{w_0}^{\infty} F(w) dw \quad (14.40)$$

Dalle formule (33) e (34) si ha

$$Q = \int_0^1 f(\pi) d\pi + \int_{w_0}^W F(w) dw \quad (14.41)$$

Le grandezze  $Q'$  ( $1 g$  di sostanza in una grande quantità di acqua) e  $\frac{dq}{d\pi} = f(\pi)$  sono stati determinati soprattutto sperimentalmente. La grandezza  $\frac{dq_1}{d\pi} = f(\pi_1)$  presenta un grande interesse; vedremo che può essere determinata teoricamente.

J. Thomsen (a 18°). Diamo come esempio alcuni dei valori da lui trovati; tuttavia, non si riferiscono a  $1 g$ , ma a una grammo-molecola di sostanza disciolta in una grande quantità di acqua; i valori di  $Q'$  sono espressi in grandi calorie:

|                              | $Q'$    |                        | $Q'$    |
|------------------------------|---------|------------------------|---------|
| $H^3PO^4$                    | +2, 69  | $Na^2SO^4.10H^2O$      | -18, 78 |
| $C^2H^4O^2$ (acido ossalico) | -2, 26  | $CaCl^2$               | +17, 41 |
| $B^2O^3.3H^2O$               | -10, 79 | $CaCl^2.6H^2O$         | -4, 34  |
| $AzH^4Cl$                    | -3, 88  | $KAL(SO^4)^2 - 12H^2O$ | -10, 21 |
| $KCl$                        | -4, 44  | $ZnSO^4$               | +18, 43 |
| $KOH$                        | +13, 29 | $ZnSO^4.7H^2O$         | -4, 26  |
| $KAzO^3$                     | -8, 52  | $FeCl^4$               | +63, 36 |
| $K^2CO^3$                    | +6, 49  | $FeSO^4.7H^2O$         | -4, 51  |
| $K^2SO^4$                    | -6, 38  | $CuSO^4$               | +15, 80 |
| $K^2Cr^2O^7$                 | -16, 70 | $CU SO^4.5H^2O$        | -2.75   |
| $K^2MnO^4$                   | -20, 78 | $FeCl^2$               | -20, 20 |
| $NaCl$                       | -1, 18  | $SnCl^4$               | +29, 92 |
| $Na^2CO^3$                   | +5, 64  | $AgZO^3$               | -5, 44  |
| $Na^2CO^3.10H^2O$            | -16, 16 |                        |         |

Altre misure relative in parte a  $Q'$  e in parte a  $Q$  (con quantità d'acqua non molto grande) si devono a Louguinine, Chrouchtscheff, Berthelot, Berthelot e Jungfleisch, Favre e Valson, Sabatier, Morges. Joannis, Calderon, Van't Hoff, Ewan, Petersen, Rivals, E. Chtakelberg, Colson, Happart, Jüptner, ecc. Alcune di queste misure sono di grande importanza per la termochimica, quelle relative ad esempio alla dissoluzione di acidi, basi, sali anidri o non, ecc. Alcuni degli esempi che abbiamo citato mostrano chiaramente l'influenza dell'acqua di cristallizzazione sugli effetti calorifici che accompagnano la dissoluzione. Person, Winkelmann, Staub, Scholz, Vilari-Thévenet hanno studiato  $Q$  in funzione di  $W$ , cioè della quantità di acqua in cui è disciolto 1  $g$  di sostanza. I risultati di questa ricerca non ha fornito relazioni semplici, quindi non le mostreremo. Staub e Schoilz hanno utilizzato il calorimetro a ghiaccio di Bunsen per le loro misure ( $NaCl$  e  $KAzO^3$ ). Nel 1898 è stato pubblicato un esteso lavoro di E. Chtakelberg sulla misura del calore di dissoluzione  $q$ , nel caso in cui 1 molecola della sostanza è disciolta in una grande quantità di acqua, già contenente  $n$  molecole della stessa sostanza per 100 molecole d'acqua; ha scoperto che  $q$  diminuisce al crescere di  $n$  e può essere rappresentato da una funzione lineare o quadratica di  $n$ . Si ha, per esempio,

|                           |                                 |
|---------------------------|---------------------------------|
| Clorato di potassio       | $q = 10500 - 1625n$             |
| Bromato di potassio       | $q = 10200 - 1400n$             |
| Iodato di potassio        | $q = 7000 - 1900n$              |
| Perclorato di potassio    | $q = 22860 - 9200n$             |
| Azotato di barite         | $q = 10638 - 8108n + 6080n^2$   |
| Cloruro di ammonio        | $q = 3930 - 33n - 0,6n^2$       |
| Azotato di potassio (15°) | $q = 9100 - 1337,5n + 143,8n^2$ |
| Azotato di potassio (0°)  | $q = 9550 - 1500n$              |

Galizky (1899) ha studiato l'influenza esercitata da un'aggiunta di alcool sul calore della dissoluzione di  $KAzO^3$  e  $K^2CO^3$  in acqua; i due sali si distinguono in quanto  $KAzO^3$  si dissolve in acqua con assorbimento di calore,  $K^2CO^3$  al contrario con rilascio di calore. Ha scoperto che aggiungendo alcol all'acqua, la temperatura della soluzione diminuisce in entrambi i casi, cioè si verifica, quando  $KAzO^3$  si dissolve nella miscela di acqua e alcool, un maggiore raffreddamento e quando  $K^2CO^3$  si dissolve in questa miscela, un minore riscaldamento che nello scioglimento questi sali in acqua pura. Si trova, in entrambi i casi, variando la quantità di alcol, un massimo molto netto di questo effetto, che si verifica per  $KAzO^3$  con una proporzione da 20 a 30 parti di alcol per 100 parti di acqua e per  $K^2CO^3$  con 50 parti di alcool.

Le miscele refrigeranti sono dovute all'assorbimento di calore nella dissoluzione e fusione. Se tre parti di neve o ghiaccio tritato vengono mescolate con una parte di NaCl a 0°, la temperatura scende a -21°; due parti di  $CaCl^2$  e una di neve danno una temperatura di -42°. Queste temperature non sono diverse da quelle dove le soluzioni acquose diventano criodrati. La questione delle miscele refrigeranti è stata studiata da Rüdorff, Hanamann, Moritz (alcool e neve), Pfaundler (acido solforico e neve), Tollinger ( $AzH^4AzO^3$  e acqua o neve), Hammers ( $CaCl^2.6H^2O$  e acqua o neve). Uno studio molto ampio di Zweger contiene la bibliografia fino al 1881.

Passiamo ora alla ricerca teorica sul calore di dissoluzione e in particolare dei lavori di Kirchhoff (1858), che ha introdotto formule per il calore di saturazione  $Q_0$  e il calore di diluizione  $dQ$ , e quindi anche per il calore di dissoluzione  $Q$ , vedi (34).

I. FORMULA DI KIRCHHOFF PER IL CALORE DI SATURAZIONE  $Q_0$ , emesso nella formazione di una soluzione satura di 1 g di sostanza in  $w_0$  g di acqua. - Siano  $p_1$  la tensione e  $\sigma_1$  il volume specifico del vapore sopra la soluzione satura ad una data temperatura  $t^\circ$  (vedi § 8); quando la temperatura sale,  $p_1$  varia, e contemporaneamente anche la concentrazione  $h$  della soluzione. Siano inoltre  $p$  la tensione e  $\sigma$  il valore specifico del vapore al di sopra dell'acqua pura a  $t^\circ$ ,  $s$  e  $s_1$  i volumi specifici dell'acqua pura e della soluzione. Per determinare  $Q_0$ , facciamo percorrere un ciclo isotermico alle  $w_0$  parti in peso di acqua contenute nella soluzione. La somma delle quantità di calore ricevute da quest'acqua deve essere equivalente al lavoro che produce. Il processo totale consiste di quattro parti:

1. Aumentiamo il volume al di sopra della soluzione fino a  $w_1\sigma_1$ : forziamo tutta l'acqua a passare allo stato di vapore. Dalla (12-25,c), abbiamo

$$\text{Calore ricevuto : } AT(\sigma_1 - s_1) \frac{\partial p}{\partial t} w_0 \quad \text{Lavoro prodotto : } p_1(\sigma_1 - s_1) w_0$$

2. Separiamo il vapore della sostanza solida e comprimiamola fino ad ottenere la tensione  $p$ ; sia  $r$  il lavoro di compressione; abbiamo

$$\text{Calore ricevuto : } -Ar \quad \text{Lavoro prodotto : } -r$$

3. Trasformiamo il lavoro in acqua per compressione:

$$\text{Calore ricevuto : } -AT(\sigma - s) \frac{\partial p}{\partial t} w_0 \quad \text{Lavoro prodotto : } -p(\sigma - s) w_0$$

4. Sciogliamo la sostanza nell'acqua così ottenuta: abbiamo, trascurando in questo caso il lavoro prodotto:

$$\text{Calore ricevuto : } -Q_0 \quad \text{Lavoro prodotto : } 0$$

La somma delle quantità di calore ricevute deve essere uguale alla somma dei lavori prodotti, moltiplicata per  $A$ . Trascurando dappertutto  $s$  e  $s_1$ , viene:

$$ATw_0 \left( \sigma_1 \frac{\partial p_1}{\partial t} - \sigma \frac{\partial p}{\partial t} \right) - Ar - Q_0 = Aw_0(p_1\sigma_1 - p\sigma) - Ar$$

da cui

$$Q_0 = Aw_0(p\sigma - p_1\sigma_1) + ATw_0 \left( \sigma_1 \frac{\partial p_1}{\partial t} - \sigma \frac{\partial p}{\partial t} \right) \quad (14.42)$$

Se la temperatura  $T$  e la tensione del vapore acqueo non sono molto elevate, si può ammettere che il vapore segua le leggi di Mariotte e Gay-Lussac, vale a dire che si ha  $p\sigma = p_1\sigma_1 = RT$ . Il primo termine allora scompare; sostituendo  $\sigma$  a  $\sigma_1$  con le loro espressioni, nel secondo termine, e otteniamo:

$$Q_0 = ART^2w_0 \left( \frac{1}{p_1} \frac{\partial p_1}{\partial t} - \frac{1}{p} \frac{\partial p}{\partial t} \right)$$



$$Q_0 = ART^2 \frac{\partial \log \frac{p_1}{p}}{\partial t} w_0 \quad (14.43)$$

Questa è la formula di Kirchhoff, per il calore di saturazione che si libera durante la formazione di una soluzione satura di 1 g di sostanza in  $w_0$  g di acqua.

II. FORMULA DI KIRCHHOFF PER IL CALORE DI DILUIZIONE  $dQ$ , liberato quando si aggiungono  $dw$  g di acqua ad una soluzione di 1 g di sostanza in  $w$  g di acqua.

Siano  $p'$  e  $\sigma'$  la tensione e il volume specifico del vapore al di sopra della soluzione di 1 g di sostanza in  $w$  g di acqua. Sono funzioni di  $t$ , non cambiando la concentrazione  $h$  al variare di  $t$ ;  $s$  e  $s'$  sono i volumi specifici dell'acqua pura e della soluzione. Realizziamo di nuovo un ciclo isotermico composto dalle seguenti quattro parti:

1. Aumentiamo il volume di  $\sigma' dw$ , di modo che la quantità di acqua vaporizza; abbiamo

$$\text{Calore ricevuto : } AT(\sigma_1 - s_1) \left( \frac{\partial p'}{\partial t} \right)_h dw \quad \text{Lavoro prodotto : } p'(\sigma' - s') dw$$

2. Separiamo il vapore così formato e comprimiamolo fino alla tensione  $p$ : sia  $dr$  il lavoro di compressione:

$$\text{Calore ricevuto : } -Adr \quad \text{Lavoro prodotto : } -dr$$

3. Trasformiamo il vapore in acqua:

$$\text{Calore ricevuto : } -AT(\sigma - s) \frac{\partial p}{\partial t} dw \quad \text{Lavoro prodotto : } p(s - \sigma) dw$$

4. Aggiungiamo quest'acqua alla soluzione:

$$\text{Calore ricevuto : } -dQ \quad \text{Lavoro prodotto : } 0$$

Aggiungendo e trascurando  $s$  e  $s'$ , viene

$$ATdw \left( \sigma_1 \left( \frac{\partial p'}{\partial t} \right)_h - \sigma \frac{\partial p}{\partial t} \right) - Adr - dQ = A(p'\sigma' - p\sigma) - Adr$$

$$dQ = A(p\sigma - p'\sigma') dw + AT \left[ \sigma' \left( \frac{\partial p'}{\partial t} \right)_h - \sigma \frac{\partial p}{\partial t} \right] dw \quad (14.44)$$

Da questa formula se ne deduce un'altra approssimata, ponendo di nuovo  $p\sigma = p'\sigma' = RT$ ; sostituiamo nel secondo termine della (39),  $\sigma, \sigma'$  con le loro espressioni, otteniamo

$$dQ = ART^2 \left( \frac{\partial \log \frac{p'}{p}}{\partial t} \right)_h dw \quad (14.45)$$

Questa è la formula di Kirchhoff per il calore di diluizione, che si libera quando  $dw$  g di acqua vengono aggiunti a una soluzione contenente 1 g di sostanza per  $w$  g di acqua. Le formule (38) e (40) presentano una somiglianza molto grande, sebbene vi sia una differenza essenziale tra loro: nella (38),  $p_1$  dipende solo da  $t$ , perché la concentrazione  $h$  della soluzione satura dipende da  $t$ ; quando si differenzia, non si deve quindi dimenticare che  $h$  varia con  $t$ . Al contrario, nella (40),  $p'$  dipende da  $t$  e  $w$ , o da  $t$  e dalla concentrazione  $h$  che sono indipendenti, e la derivata rispetto a  $t$  è presa per  $h = \text{cost}$ , che abbiamo indicato con la nostra abituale notazione.

Jüttner (1901) ha verificato la formula di Kirchhoff (40) su numerose soluzioni; ha mostrato che, in soluzioni acquose di  $KCl$  e  $KAzO^3$ , l'esattezza della formula è verificata anche dal punto di vista quantitativo; per un gran numero di altre sostanze e solventi esiste almeno una concordanza qualitativa.

III. FORMULA DI KIRCHHOFF PER IL CALORE DI DISSOLUZIONE  $Q$ , che viene rilasciato nella dissoluzione di 1 g di sostanza in  $W$  g di acqua. Le formule (34), (38) e (40) danno

$$Q = ART^2 \left[ \frac{\partial \log \frac{p_1}{p}}{\partial t} w_0 + \int_{w_0}^W \left( \frac{\partial \log \frac{p'}{p}}{\partial t} \right)_h dw \right] \quad (14.46)$$

Da questa formula generale di Kirchhoff si deduce il calore limite di dissoluzione  $Q'$ , ponendo  $W = \infty$ .

Scholz ha confrontato con grande cura i risultati sperimentali con quelli forniti dalla formula (41); l'accordo è stato generalmente ritenuto soddisfacente.

Altre ricerche teoriche e sperimentali sul calore di scioglimento e sul calore di diluizione si devono a Berthelt (1902), Colson (1903), Happert (1902), ecc. Colson ha studiato il calore di dissoluzione in funzione della temperatura e ha mostrato che ad una data temperatura esso non varia al variare della quantità di sostanza disciolta; a questa temperatura il calore di diluizione è nullo.

Schiller (1899) ha sollevato un'obiezione molto importante contro la teoria di Kirchhoff, in particolare contro la formula del calore di diluizione, e ha mostrato come se ne possa stabilire una più esatta.

IV. FORMULA DI VVAN'T HOFF PER IL CALORE DI DISSOLUZIONE  $dq_1$  IN UNA SOLUZIONE SATURA. Quando abbiamo studiato al § 5 le soluzioni sature e abbiamo applicato loro la teoria di Van't Hoff (analogia tra le sostanze disciolte e i gas), abbiamo introdotto la formula (23), che riscriviamo qui

$$\rho = iART^2 \frac{\partial \log P}{\partial T} \quad (14.47)$$

In questa formula,  $\rho$  è il calore negativo di dissoluzione, cioè il calore assorbito;  $i$  è il coefficiente che entra nell'equazione fondamentale  $pv = iRT$  e dipende dal grado di dissociazione della sostanza disciolta (elettrolita);  $P$  è la pressione osmotica per la saturazione. È facile vedere quale delle quantità elencate in precedenza corrisponde a  $\rho$  nella (42). Per stabilire la (42), si è ipotizzato che lo scioglimento della sostanza avviene alla pressione osmotica  $P$ , poiché si è partiti dalla formula (21) per il vapore. Ne consegue che  $\rho$  è il calore di dissoluzione in una soluzione satura, riferito all'unità di peso della sostanza disciolta e preso di segno opposto; in altre parole

$$\rho = -dq_1 : d\pi = -f(1)$$

si vedano le (31) e (32). Si ottiene così

$$dq_1 = -iART^2 \frac{\partial \log P}{\partial T} d\pi \quad (14.48)$$

Per una sostanza non dissociata ( $i = r$ ), si ha

$$dq_1 = -ART^2 \frac{\partial \log P}{\partial T} d\pi \quad (14.49)$$

Mostriamo come la formula (44) può essere dedotta dalla teoria di Planck esposta al §4. Noteremo che la formula (42) non è applicabile a sostanze facilmente solubili, perché, per stabilirla, ci siamo serviti della (20), che è adatta solo per soluzioni diluite. Considera una soluzione satura ma debole di qualche sostanza in acqua e un eccesso non disciolto di quella sostanza nella stessa acqua. Il sistema è costituito da due fasi, che sono soluzioni diluite nel senso di Planck. Se abbiamo  $n_0$  grammo-molecole di acqua,  $n_1$  grammo-molecole di sostanza disciolta e  $n'$  grammo-molecole di sostanza in eccesso, le concentrazioni sono

$$h_0 = \frac{n_0}{n_0+n_1} \quad h_1 = \frac{n_1}{n_0+n_1} \quad h' = \frac{n'}{n'} = 1$$

Una variazione teoricamente possibile (per  $p = \text{cost}$  e  $t = \text{cost}$ ) è il passaggio di una molecola della fase solida alla fase liquida; si ha in questi casi

$$\nu_0 = 0 \quad \nu_1 = 1 \quad \nu_2 = -1$$

La formula (15), dà

$$\log h_1 = \log K(p, t) \quad (14.50)$$

questa equazione mostra che la concentrazione  $h_1$  è una funzione della temperatura e della pressione. Dalla (17),

$$\frac{\partial \log h_1}{\partial T} = \frac{q}{HT^2} \quad (14.51)$$

dove  $H$  è la costante dell'equazione  $pv = HT$  relativa a una grammo-molecola di gas,  $q$  la quantità di calore espressa in unità meccaniche, che è assorbita dal sistema quando avviene la variazione considerata, cioè nel passaggio di una grammo-molecola dalla fase solida alla fase liquida. In (45,a), si può evidentemente sostituire  $h_1$  con un'altra qualsiasi grandezza ad essa proporzionale, ad esempio con la concentrazione  $h$  in centesimi, o la pressione osmotica  $P$ , o il peso  $\pi$  della sostanza disciolta in qualsiasi quantità d'acqua. A destra, si deve sostituire  $H$  con  $R$ , se  $q$  è riferito a una grammo-molecola della sostanza; quando  $q$  è espresso in calorie, il secondo membro deve essere ulteriormente diviso per  $A$ . È chiaro che in questo caso la quantità di calore  $q$ , assorbita nel passaggio di 1 g di sostanza in una soluzione già satura, non è altro che  $-dq_1 : d\pi$ ; la (45,a) dà quindi

$$\frac{\partial \log h_1}{\partial T} = \frac{\partial \log h}{\partial T} = \frac{\partial \log P}{\partial T} = \frac{\partial \log \pi}{\partial T} = -\frac{1}{ART^2} \frac{dq_1}{d\pi}$$

da cui

$$dq_1 = -ART^2 \frac{\partial \log P}{\partial T} d\pi = -ART^2 \frac{\partial \log \pi}{\partial T} d\pi \quad (14.52)$$

è la formula (44). Per un grammo, otteniamo il calore di dissoluzione  $\rho$  in una soluzione satura:

$$\rho = \frac{dq_1}{d\pi} = -ART^2 \frac{\partial \log P}{\partial T} = -ART^2 \frac{\partial \log \pi}{\partial T} \quad (14.53)$$

Van't Hoff ha usato questa formula per calcolare  $\rho$ , procedendo come segue. Supponiamo che alle temperature  $t_1, t_2$  si trovano rispettivamente in dissoluzione, in una certa quantità di acqua,  $\pi_1, \pi_2$  unità di peso di una sostanza; si può allora dare alla (47) la seguente forma:

$$\rho = -ART_1 T_2 \frac{\log \pi_2 - \log \pi_1}{T_2 - T_1} \quad (14.54)$$

Introducendo, invece dei pesi  $\pi$ , le concentrazioni  $h$  ad essi proporzionali, e tenendo conto che  $AR = 2$  circa, se si prende come unità di peso la grammo-molecola, possiamo scrivere la (48):

$$\log \frac{h_2}{h_1} = \frac{\rho}{2} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (14.55)$$

Per piccoli intervalli di temperatura, si può considerare  $T_1 T_2$  come costante; in questo caso, la (48,a) dà

$$h_2 = h_1 e^{a(t_2 - t_1)} \quad (14.56)$$

dove  $a$  è una grandezza indipendente dalla temperatura. La concentrazione di una soluzione satura aumenta quindi approssimativamente secondo una legge esponenziale, come indicato per la prima volta da Norderskjöld.

Van't Hoff (1885) ha verificato la formula (48,a) su soluzioni acquose di non elettroliti, quali l'acido succinico, l'acido benzoico, l'acido salicilico, l'acido borico, il fenolo; Schröder (1893)

lo ha verificato anche su diverse soluzioni, ad esempio quelle di naftalina in  $C^6H^6Cl$  e  $CCl^4$ . La formula non è valida per soluzioni alcoliche. Campetti (1901) ha stabilito anche la formula (48,a) e l'ha verificata su soluzioni acquose di urea e mannite.

Per le soluzioni di elettroliti, la formula di Van't Hoff diviene

$$\frac{\partial \log h}{\partial T} = -\frac{\rho}{2iT^2} \quad (14.57)$$

ma Van Laar (1894) ha introdotto un'altra formula

$$\frac{\partial \log h}{\partial T} = -\frac{\rho}{2T^2} \frac{2-\alpha}{2} \quad (14.58)$$

dove  $\alpha$  è il grado di dissociazione, tale che  $1 + \alpha = i$ . Si è svolta un'interessante discussione, in particolare tra Noyes e Van Laar, sulle due formule (48,c) e (48,d). Goldschmidt aveva trovato, dagli esperimenti di Gertrud van Maarseven, che la formula di van Laar dà valori esatti per le soluzioni di acido nitrobenzoico, mentre le due formule sono inapplicabili per tre sali d'argento studiati. Noyes ha cercato di dimostrare che le due formule non si contraddicono, i calori di dissoluzione  $\rho$  introdotti da van't Hoff e da van Laar hanno un significato fisico totalmente diverso:  $\rho$ , nella (48,c), corrisponde alla dissoluzione di una grammo-molecola nel liquido appena necessaria per ottenere una soluzione satura, mentre  $\rho$ , nella (48,d), corrisponde al caso in cui una grammo-molecola è disciolta in una grandissima quantità di soluzione prossima alla saturazione. Walden (1907), in due interessantissime ricerche, ha verificato le formule di van't Hoff e van Laar, per una serie di solventi organici. Ha usato, come solventi, alcool metilico, alcool etilico, acetone, aldeide salicilica, acetonitrile, propionitrile, nitrometano e acqua; come sostanze disciolte,  $Az(C^2H^5)^4I$ ,  $Az(C^3H^7)^4I$  e KI. La quantità  $i$  o  $\alpha = i - 1$  è stata determinata mediante misure di conducibilità. È stato mostrato un ottimo accordo con le formule (48,a) e (48,d), che portano praticamente agli stessi valori. Il calore di dissoluzione non ha lo stesso segno nei diversi solventi; il coefficiente di temperatura della solubilità ha ogni volta segno opposto, come deve essere secondo il principio di Le Chatelier-Braun. Un buon accordo è stato osservato anche con le formule van't Hoff e van Laar.

Braun ha indicato un'interessante relazione tra il calore di dissoluzione e la solubilità considerata in funzione della pressione e della temperatura.

Abbiamo supposto, introducendo la formula (45), che il corpo disciolto, che è in eccesso, forma una fase solida. Il ragionamento che abbiamo fatto vale ovviamente anche per il caso di una soluzione satura di gas, con il gas in eccesso che costituisce la seconda fase. Abbiamo ancora, per la concentrazione  $h_1$ ,

$$\log h_1 = \log K(p, t) \quad (14.59)$$

Le formule (13) e (14) danno

$$\frac{\partial \log h_1}{\partial T} = \frac{q}{HT^2} \quad \frac{\partial \log h_1}{\partial p} = -\frac{s}{HT} \quad (14.60)$$

essendo  $q$  ancora la quantità di calore assorbita dalla dissoluzione di una grammo-molecola di gas in una soluzione satura e  $s$  la variazione di volume che accompagna tale dissoluzione. Per il caso della dissoluzione di un gas in un liquido, possiamo supporre che  $-s$  sia uguale al volume di una grammo-molecola di gas. Assumendo che il gas segua le leggi di Mariotte e Gay-Lussac, si ha l'equazione  $ps = HT$ ; la seconda equazione (50,a) diviene allora  $\frac{\partial \log h_1}{\partial p} = \frac{1}{p}$  e se ne deduce

$$\log h_1 = \log p + \text{cost}$$

o

$$h_1 = Cp \quad (14.61)$$

La solubilità del gas è proporzionale alla pressione; è la legge di Henry, che è così stabilita termodinamicamente. La quantità  $C$ , che può essere utilizzata per misurare la solubilità, dipende dalla temperatura. La prima formula (50,a) e la formula (51) danno

$$q = \frac{HT^2}{C} \frac{\partial C}{\partial T} \quad (14.62)$$

La solubilità di un gas diminuisce all'aumentare della temperatura, per cui possiamo porre  $C = C_0 (1 - \beta t)$ ;  $q$  è quindi negativo e quindi del calore che si sprigiona nella dissoluzione di una grammo-molecola di gas. Nello scioglimento di un grammo di gas si libera una quantità di calore pari in calorie a

$$\rho = -\frac{ART^2}{C} \frac{\partial C}{\partial T} = ART^2 \frac{\beta}{1 - \beta t} \quad (14.63)$$

Questa formula stabilisce la relazione che esiste tra il calore ceduto nella dissoluzione di un gas ed il coefficiente termico di solubilità del gas stesso: conoscendo  $\beta$ , si può calcolare  $\rho$ , e viceversa. Altre ricerche teoriche sul calore di dissoluzione dei gas si devono a Schiller (1899).

I fenomeni termici che si verificano nelle miscele di liquidi sono stati studiati da Dupré, Bussy e Buignet, Guthrie e in particolare da Lineabarger (1896). Non considereremo qui quelle miscele, dove si verificano reazioni chimiche violente, ad esempio miscele di acqua con  $H^2SO^4$ ,  $H_2O^3$ ,  $HCl$ , ecc.

## 8. Dissociazione e doppia scomposizione in soluzioni

La teoria di Planck esposta nel § 4 permette di determinare le condizioni di equilibrio in una soluzione, dove si verifica una dissociazione o il più complicato fenomeno di una doppia scomposizione. Ci limiteremo a pochi casi.

I. *Sostanza (AB), che si decompone parzialmente nelle sue parti costitutive A e B.* - La sostanza (AB) può essere il solvente stesso, nel quale le parti costituenti rimangono disciolte. Supponiamo che ci siano, rispettivamente,  $n_{11}, n_2, n_3$  grammo-molecole delle sostanze (AB), A e B nella soluzione; le concentrazioni sono

$$h_1 = \frac{n_1}{n} \quad h_2 = \frac{n_2}{n} \quad h_3 = \frac{n_3}{n}$$

dove  $n = n_0 + n_1 + n_2 + n_3$ , essendo  $n_0$  il numero di grammo-molecole del solvente. Si ha evidentemente  $n_2 = n_3$  e  $h_2 = h_3$ . Come possibile variazione, vi è la scomposizione di una grammo-molecola della sostanza (AB) nelle sue parti costitutive A e B. Si ha allora  $\nu_0 = 0$ ,  $\nu_1 = -1$ ,  $\nu_2 = 1$ ,  $\nu_3 = 1$ . La formula (12) dà

$$\frac{h_2^2}{h_1} = K(p, t) \quad (14.64)$$

poiché  $h_2 = h_3$ . Poiché  $K$  non è nullo,  $h_2$  non può essere nullo; se, quindi, una dissociazione è possibile, deve avvenire a qualsiasi temperatura, che è la conferma termodinamica della teoria di Arrhenius.

Se la dissociazione è molto debole, si può porre  $h_1 = 1$ ; allora la (54,a) e la (13) danno

$$2 \frac{\partial \log h_2}{\partial T} = \frac{q}{HT^2} \quad (14.65)$$

dove  $q$  è il calore dissociazione di una grammo-molecola di sostanza.

Kohlrausch e Hédyweiller (1894) si sono serviti delle misure di J. Thomsen, che ha trovato a 10, 14° il valore  $q = 14247$  e a 24, 6° il valore  $q = 13627$  piccole calorie per un grammo equivalente, determinando con la teoria di Arrhenius, il calore di neutralizzazione di acidi forti e delle basi

univalenti in soluzioni diluite (Cap. V, § 4). Per la dissociazione dell'acqua ( $H^2O = H + OH$ ), il valore di  $q$  soddisfa l'equazione empirica

$$q = \frac{4045000}{T} \text{ piccole calorie}$$

Se si esprime  $q$  in erg (moltiplicando per  $41,9 \cdot 10^6$ ) e  $H$  in unità CGS ( $H = 82,6 \cdot 10^6$ ), si ottiene

$$\log h_2 = -\frac{513000}{T^2} + \text{cost}$$

o

$$h_2 = Ce^{-\frac{513000}{T^2}} = C \cdot 10^{-\frac{222500}{T^2}} \quad (14.66)$$

Per determinare  $h_2$ , Kohlrausch e Hédyweiller hanno misurato la conducibilità elettrica dell'acqua pura a diverse temperature. Dalla mobilità nota degli ioni di H e OH, si trova  $h_2 = 14,3 \cdot 10^{-10}$  a  $18^\circ$ , da cui si deduce  $C = 6,1 \cdot 10^{-7}$ . A  $0^\circ$ , si ha  $h_2 = 6,3 \cdot 10^{-10}$  e a  $50^\circ$  si ha  $h_2 = 44,7 \cdot 10^{-10}$ ; la dissociazione quindi aumenta al crescere della temperatura. Il numero  $h_2$  indica quante volte H grammi, ovvero quante  $17HO$  grammi sono contenuti in 18 grammi di acqua. A  $18^\circ$  si trova in un litro  $m = 1000h_2 \cdot 18 = 0,8 \cdot 10^{-7}$  grammi equivalenti di H o HO; in altre parole, la soluzione  $m = 0,8 \cdot 10^{-7}$  è normale. Questa soluzione è circa 300 volte più diluita di una soluzione acquosa satura di  $BaSO_4$ . Tuttavia ci sono ancora miliardi di atomi di H e 110 gruppi idrossili in un millimetro cubo. Nella nostra mente, o anche al microscopio, la distribuzione di H e HO è indistinguibile da un mezzo continuo, perché le distanze tra molecole vicine sono dell'ordine delle lunghezze d'onda della luce. A  $18^\circ$  ci sono  $1H$  grammi e  $17HO$  grammi in 12500 metri cubi d'acqua. A  $25^\circ$ , la soluzione  $m = 1,07 \cdot 10^{-7}$  è normale.

La grandezza  $m$  è stata ancora ottenuta in altri modi da molti autori. Ecco alcuni dei valori riscontrati

|                           |                           |              |
|---------------------------|---------------------------|--------------|
| Arrhenius e Shilds (1893) | $m = 1,125 \cdot 10^{-7}$ | a $25^\circ$ |
| Löwenherz (1896)          | $m = 1,19 \cdot 10^{-7}$  | a $25^\circ$ |
| Can't Hoff e Wyss (1893)  | $m = 1,4 \cdot 10^{-7}$   | a $25^\circ$ |
| Nernst (1894)             | $m = 0,8 \cdot 10^{-7}$   | a $18^\circ$ |

Ostwald, Noyes, Lundén e Wörmann hanno ottenuto valori simili. Quando si è trovato  $m$  o  $h_2$  in altro modo per temperature diverse, si può calcolare il calore di dissociazione  $q$  mediante la (54.6). Il lavoro più recente in questa direzione è dovuto a R. Lorenz e Böhi (1909) ed è stato realizzato secondo il metodo indicato da Ostwald per misurare la forza elettromotrice  $E$  della catena liquida (Volume IV).



con varie concentrazioni delle soluzioni di HCl e KOH e a diverse temperature. Mediante i valori osservati di  $E$  si può calcolare la dissociazione  $m$ ; sono stati ottenuti i seguenti risultati

| $t$       | $m \cdot 10^{-7}$ | $t$        | $m \cdot 10^{-7}$ | $t$         | $m \cdot 10^{-7}$ |
|-----------|-------------------|------------|-------------------|-------------|-------------------|
| $0^\circ$ | 0,37              | $40^\circ$ | 1,98              | $889^\circ$ | 5,92              |
| 18        | 0,85              | 50         | 2,96              | 90          | 7,30              |
| 25        | 1,10              | 60         | 3,55              | 99          | 8,49              |
| 30        | 1,32              | 70         | 4,61              |             |                   |

con la (54,b), si può poi calcolare il calore di dissociazione dell'acqua. Indicheremo soltanto alcuni valori (in grammo-calori per un grammo-equivalente):

|                 |       |       |       |       |       |
|-----------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $t^{\circ} = 9$ | 27,5  | 45    | 65    | 85    | 94,5  |
| $q = 14600$     | 13690 | 12850 | 11870 | 10890 | 10420 |

Noyes ha dato la formula  $q = 28460 - 449,5T$ ; Lunden  $q = 15426 - 88,90t$ ; Heydweiller, mediante le osservazioni di Wörmann,  $q = 14617 - 48,5t$ . I valori di R. Lorenz e Böhi sono in buon accordo con quelli di Npyes e Wörmann.

Planck (1902) ha fatto altre applicazioni della Termodinamica alla teoria della dissociazione, ma solo nel Volume IV (conducibilità delle soluzioni) potremo approfondire i fenomeni di dissociazione.

II. *Equilibrio in una doppia scomposizione.* - Supponiamo che, nella soluzione, si trovano due sostanze (AB) e (CD), tali che KCl e NaBr o  $BaSO_4$  e  $K_2CO_3$ , le sostanze (AD) e (BC), ad esempio KBr e NaCl, o  $BaCO_3$  e  $K_2SO_4$ , possono formarsi. Cerchiamo le condizioni di equilibrio alle quali devono soddisfare le concentrazioni  $h_1, h_2, h_3, h_4$  delle sostanze (AB), (CD), (AD) e (BC). Una possibile variazione è la scomposizione di una grammo-molecola delle sostanze (AB) e (CD) e la formazione di una grammo-molecola delle sostanze (AD) e (BC). Risulta chiaro che si ha  $\nu_1 = -1, \nu_2 = -1, \nu_3 = +1, \nu_4 = +1$ . La formula (12), dà

$$\frac{h_3 h_4}{h_1 h_2} = K(p, t)$$

o, per  $p, t$  dati

$$\frac{h_3 h_4}{h_1 h_2} = \text{cost} \quad (14.67)$$

## 9. Tensione di vapore e punto di ebollizione delle soluzioni di corpi non volatili

Nello studio delle proprietà del vapore di una soluzione, dobbiamo considerare due casi. *Primo caso*: la tensione di vapore della sostanza disciolta può essere trascurata; cioè, la fase gassosa è costituita solo dal vapore del solvente; tali sono in genere le soluzioni di sostanze solide, di acidi poco volatili (ad esempio  $H_2SO_4 + nH_2O$ ), ecc. *Secondo caso*: la fase liquida e la fase gassosa contengono entrambe due sostanze; in altre parole, al di sopra della soluzione vi è una miscela di vapori del solvente e della sostanza disciolta; tali sono le soluzioni e le miscele di liquidi.

In questo paragrafo considereremo il primo caso, in cui al di sopra della soluzione c'è solo il vapore del solvente.

La tensione di vapore  $p'$  di una soluzione è inferiore alla tensione di vapore  $p$  del solvente puro. L'abbassamento  $p - p'$  della tensione di vapore è strettamente correlato all'innalzamento  $t' - t$  del punto di ebollizione della soluzione. Alla normale temperatura di ebollizione del solvente puro, la tensione di vapore della soluzione è inferiore a un'atmosfera e quindi la soluzione inizia a bollire solo a una temperatura più elevata  $t'$ . Questo fatto era noto da tempo e già Faraday (1820), Griffiths (1824) e Legrand (1835) se ne erano occupati.

La tensione di vapore delle soluzioni è stata studiata, per la prima volta, da Gay-Lussac, Princep e in particolare da Babo (1847). Quest'ultimo ha dedotto dalle sue osservazioni, fatte secondo il metodo di Dalton, una legge che si può tradurre con la relazione

$$\frac{p - p'}{p} = \text{cost} \quad (14.68)$$

questa relazione vale per una soluzione data ed esprime quella che viene chiamata legge di Babo: *l'abbassamento relativo della tensione di vapore di una data soluzione è indipendente dalla temperatura.* Dalla (55) segue ovviamente che il rapporto

$$\frac{p'}{p} = \text{cost} \quad (14.69)$$

cioè è anche indipendente da  $t$ . La formula (40) dà, in questo caso,  $dQ = 0$ , il che mostra che la legge di Babo può essere esatta solo per soluzioni diluite tali che un aumento della diluizione non produce alcun effetto termico. Tra i tanti lavori relativi a questa legge, citeremo solo gli studi teorici di Schiller (1899).

Dal 1858 al 1860 sono stati pubblicati i risultati delle ricerche di Wüllner, basate su un metodo molto simile a quello di Magnus, che permetteva di misurare direttamente la differenza  $p - p'$  a diverse temperature. Il suo strumento era costituito da sei tubi verticali chiusi e allargati in alto, posti su due file parallele di tre tubi ciascuna, in una grande scatola; era dotato di pareti di vetro e riempito d'acqua, la cui temperatura poteva essere variata a piacere. I tubi comunicavano tra loro alla loro estremità inferiore e con un grande serbatoio piriforme disposto nella stessa cassa; erano pieni di mercurio, al di sopra del quale vi erano determinate quantità delle soluzioni studiate; in uno dei tubi c'era l'acqua. Pompendo l'aria del serbatoio, il livello di mercurio in tutti i tubi poteva essere abbassato e sopra il mercurio si formava il vapore dei liquidi studiati. La differenza tra le altezze delle colonne di mercurio nei diversi tubi dava la differenza desiderata nelle tensioni di vapore.

Wüllner ha dedotto dalle sue osservazioni che l'abbassamento  $p - p'$  è proporzionale al peso  $m$  della sostanza disciolta e che, per alcune soluzioni, l'abbassamento relativo  $(p - p') : p$  è indipendente da  $t$  (legge di Babo), che per altri, al contrario, varia con la temperatura, o, che è la stessa cosa, con la pressione  $p$ . Wüllner ha espresso questi risultati con l'equazione

$$p - p' = m (ap + bp^2) \quad (14.70)$$

nella quale  $a, b$  sono costanti, che dipendono dalla natura della sostanza disciolta (l'acqua fungeva da solvente). Ostwald (1884) fu il primo a mostrare che, se confrontiamo tra loro le differenze relative alle soluzioni di varie sostanze, che contengono lo stesso numero di grammo-molecole ( $m$  è proporzionale al peso molecolare), si trova, con i numeri di Wüllner, che gli abbassamenti molecolari, per le sostanze disciolte considerate, sono quasi uguali.

Tammann (1885), ha dedotto un risultato analogo dalle sue numerose ricerche. Ha riconosciuto che, per molte sostanze, l'abbassamento relativo  $(p - p') : p$  della tensione di vapore aumenta, a qualsiasi concentrazione, all'aumentare della temperatura (quindi anche la pressioni  $p$  e  $p'$ ) (ad esempio con le soluzioni di  $KAzO^3$ ,  $NAzO^3$ ,  $K^2SO^4$ ,  $KCl$ ,  $KBr$ ,  $KI$ ,  $KClO^2$ , ecc.); per altre sostanze, diminuisce quando la temperatura aumenta (per esempio con  $Na^2CO^3$ ,  $NaCl$ ,  $KFl$ ,  $NaSO^4$ ,  $LiAzO^3$ ,  $CaCl^2 + 6H^2O$ ,  $CuSO^4 + 5H^2O$ ,  $ZnSO^4 + 6H^2O$  ecc.); infine vi sono sostanze per le quali il rapporto  $(p - p') : p$  diminuisce all'aumentare della temperatura, essendo la concentrazione bassa; prima diminuisce e poi aumenta, la concentrazione essendo più forte; infine diminuisce costantemente, essendo la concentrazione ancora più elevata; tali sono, ad esempio, le soluzioni di fluoruro di potassio.

Altre ricerche si devono a Pauchon, Emden, Schüller, Moser, Nicol, Dieterici, Bremer, R. Helmholtz, Walker, ecc. Tutto i lavori di questi autori riguardavano le soluzioni acquose; i loro risultati non hanno portato ad alcuna legge semplice.

Raoult (1886), per primo, ha potuto dedurre dalle sue osservazioni leggi precise e nello stesso tempo molto semplici, la cui scoperta si deve soprattutto al fatto che ha impiegato come solvente non l'acqua, ma altri liquidi (come  $CS^2$ , etere, benzene, cloroformio, alcool metilico, ecc.) e perché ha poi disciolto in questi liquidi, e poi anche nell'acqua, varie sostanze organiche, ma nessun sale o acido, cioè nessun elettrolita. Per tali soluzioni, Raoult ha stabilito le seguenti quattro leggi:

1. Per una data soluzione, il rapporto  $\frac{p-p'}{p}$  è indipendente dalla temperatura.
2. Per una data sostanza solubile, il rapporto  $\frac{p-p'}{p}$  è proporzionale alla concentrazione. Chiameremo *abbassamento molecolare relativo* il valore assunto da questo rapporto, quando la soluzione contiene una grammo-molecola della sostanza disciolta.



3. *L'abbassamento molecolare relativo è indipendente dalla natura della sostanza disciolta; cioè lo stesso numero di grammo-molecole di sostanze diverse, disciolte in uguali quantità di uno stesso solvente, produce a una data temperatura lo stesso abbassamento  $p - p'$  della tensione di vapore.*

4. *Si ottiene, in diversi solventi, la stessa riduzione molecolare, quando si prende lo stesso numero di grammo-molecole del solvente per uguali quantità di sostanze disciolte.* In altre parole, il rapporto  $\frac{p-p'}{p}$  dipende solo dal rapporto tra il numero  $n$ , di grammo-molecole della sostanza disciolta e il numero  $n_0$  di grammo-molecole del solvente.

In seguito, Raoult ha leggermente modificato la quarta legge e l'ha enunciata come segue:

4, a. *L'abbassamento relativo  $\frac{p-p'}{p}$  è proporzionale al rapporto tra il numero  $n_1$  di grammo-molecole della sostanza disciolta e la somma  $n_0 + n_1$  nella quale  $n_0$  è il numero di grammo-molecole del solvente.*

Le leggi di Raoult si riassumono nell'equazione

$$\frac{p - p'}{p} = c \frac{n_1}{n_0 + n_1} \quad (14.71)$$

dove la costante  $c$  non dipende né dalla temperatura, né dal tipo di solvente, né dalla sostanza disciolta. Per le soluzioni molto diluite, si può conservare il primo enunciato della quarta legge, cioè scrivere

$$\frac{p - p'}{p} = c \frac{n_1}{n_0} \quad (14.72)$$

Si è riconosciuto che il valore numerico della costante  $c$  differisce poco dall'unità, di modo che

$$\frac{p - p'}{p} = \frac{n_1}{n_0 + n_1} \quad (14.73)$$

questa è la celebre equazione di Raoult che, per soluzioni molto diluite, diventa

$$\frac{p - p'}{p} = \frac{n_1}{n_0} \quad (14.74)$$

Osserviamo ancora che si deduce dalla (58):

$$\frac{p'}{p} = \frac{n_0}{n_0 + n_1} \quad (14.75)$$

L'equazione (58) può essere stabilita teoricamente, come vedremo in seguito. *Permette di determinare il peso molecolare  $m$  della sostanza disciolta;* conoscendo il peso molecolare  $M$  del solvente. Supponiamo infatti che  $g$  grammi di sostanza siano disciolti in  $G$  grammi di solvente; la (58) allora dà

$$\frac{p - p'}{p} = \frac{\frac{g}{m}}{\frac{G}{M} + \frac{g}{m}} = \frac{gM}{Gm + gM}$$

da cui

$$m = \frac{Mg}{G} \cdot \frac{p'}{p - p'} \quad (14.76)$$

Il settore della fisica che si occupa della teoria della tensione di vapore delle soluzioni e dei metodi per misurare questa tensione si chiama tonometria; Raoult, che ne è il fondatore, ha dato un'ottima esposizione della questione in *Scientia*; n° 8, 1900. La determinazione di  $m$ , mediante misure della tensione di vapore della soluzione, è inoltre piuttosto difficoltosa; è molto più conveniente, come vedremo più avanti, utilizzare il metodo dinamico, cioè determinare la temperatura di ebollizione della soluzione (ebulliometria).

Né le leggi di Raoult, né conseguentemente l'equazione (58), sono applicabili a soluzioni di elettroliti in acqua, perché, come abbiamo già detto più volte, in tali soluzioni una parte della sostanza disciolta è dissociata. Si ha in questo caso, invece della (58),

$$\frac{p-p'}{p} = i \frac{n_1}{n_0 + n_1} \quad (14.77)$$

dove  $i$  dipende sia dalla natura della sostanza disciolta che dalla concentrazione della soluzione. Tammann (1887) ha mostrato come il grado di dissociazione può essere determinato utilizzando la tensione di vapore osservata in una soluzione.

Tra i lavori più recenti relativi alla determinazione del fattore  $i$ , è necessario citare quelli di Smits (1902 e 1905), che ha studiato le soluzioni acquose di  $H^2SO^4$ ,  $KOH$ ,  $CuSO^4$ ,  $NaCl$ ,  $KAzO^3$  e varie altre sostanze e che ha determinato come  $i$  dipende dalla concentrazione; ha trovato che, per le soluzioni di  $NaCl$  e  $KCl$ ,  $i$  ha un minimo per  $NaCl$  con la concentrazione 0,5 della soluzione normale (0,5 grammo-molecole in 1 litro di soluzione).

Quando la sostanza è sottoposta ad idratazione nella soluzione, si deve osservare anche una deviazione relativa all'equazione di Raoult. Poynting (1896) ha anche espresso l'opinione che una tale differenza può sempre essere spiegata da una combinazione chimica tra la sostanza disciolta e il solvente.

Dieterici ha pubblicato, in due memorie (1897, 1899), ricerche molto precise sull'abbassamento della tensione di vapore delle soluzioni acquose, in particolare a  $0^\circ$ ; Abegg ha sollevato obiezioni avverso la prima di tali memorie.

Dall'equazione (58) segue che in una soluzione di una grammo-molecola di sostanza per 100 grammo-molecole di solvente, la riduzione relativa  $(p-p') : p$  della tensione di vapore deve essere uguale a 0,01, quando la sostanza disciolta si comporta come un corpo normale (quindi la formula (58) è esatta). Infatti, approssimativamente questo valore è stato trovato per molti solventi, tra cui acqua, cloroformio, benzene, etere, acetone, alcol metilico ed etilico,  $CCI^4$ ,  $CS^2$ , ecc. ; ma si verificano anche anomalie, come

|               |                  |
|---------------|------------------|
|               | $\frac{p-p'}{p}$ |
| Acido acetico | 0,0163           |
| Acido formico | 0,0155           |

Questi liquidi hanno anche una densità di vapore anomala. Sia  $d$  la densità di vapore teorica, cioè  $d = m : 28,9$ , essendo  $m$  il peso molecolare (Volume I), e  $d'$  densità anomala osservata; Raoult e Recoura (1890) hanno mostrato che in generale si può applicare l'equazione

$$\frac{p-p'}{p} = 0,01 \frac{d'}{d} \quad (14.78)$$

che essi hanno verificato con un serie di esempi.

È un fatto particolarmente interessante che anche le soluzioni di metalli nel mercurio, cioè gli amalgami, seguano le leggi di Raoult, come mostrato da Ramsay (1889). Se si calcolano, utilizzando la formula (59), i pesi molecolari  $m$  dei metalli disciolti, troviamo che sono generalmente vicini ai pesi atomici  $\mu$  di questi metalli, il che indica che le molecole dei metalli disciolti nel mercurio contengono in genere più di un atomo; Ba e Ca, per i quali gli  $m$  calcolati sono uguali a  $0,5\mu$  circa, e K, per il quale  $m$  è uguale a circa  $0,75\mu$ , formano un'importante eccezione.

Abbiamo già detto che l'abbassamento  $p - p'$  della tensione di vapore di una soluzione è strettamente correlato all'innalzamento  $t' - t$  del punto di ebollizione della soluzione, Griffiths (1824), Lisgrand (1835), Kremers (1856), Gerlach (1887) e altri ancora hanno misurato questo innalzamento. Indicheremo alcuni dei numeri dati da Gerlach per il punto di ebollizione  $t'$  di una soluzione acquosa contenente  $s$  parti in peso della sostanza disciolta per 100 parti di acqua.

|                 | $s$    | $t'$    |                   | $s$   | $t'$    |
|-----------------|--------|---------|-------------------|-------|---------|
| $AzH^4Cl$       | 87, 1  | 114, 8° | $CuSO^4.5H^2O$    | 240   | 104, 2° |
| $AzH^4AzO^3$    | 17000  | 230     | $LiCl$            | 151   | 168     |
| $(AzH^4)^2SO^4$ | 115, 3 | 108     | $Na^2CO^3.10H^2O$ | 1053  | 105     |
| $CaCl^2$        | 305    | 178     | $NaCl$            | 40, 7 | 108, 8  |
| $K^2CO^3$       | 202, 5 | 133, 5  | $NaOH$            | 22200 | 310     |
| $KClO^3$        | 69, 2  | 104, 4  | $NaAzO^3$         | 222   | 120     |
| $KCl$           | 57, 4  | 108, 5  | $ZnSO^4.7H^2O$    | 464   | 105     |
| $KHO$           | 623, 6 | 340     | Acido ossalico    | 50000 | 125     |
| $KAzO^3$        | 338, 5 | 115     | Acido tartarico   | 40000 | 169     |
| $K^2SO^4$       | 31, 6  | 102, 1  |                   |       |         |

Anche la temperatura del vapore, che si libera da queste soluzioni alla temperatura  $t'$ , è uguale a  $t'$ , come Magnus ha mostrato con esperimenti diretti. L'idea diffusa, che la temperatura del vapore sia uguale a  $t$  (100° a 760 mm), non è corretta.

È facile determinare la relazione che esiste tra  $p - p'$  e  $t' - t$ . Una soluzione bolle ad una certa temperatura  $t'$ , a una pressione  $H$  (normalmente pressione atmosferica) che corrisponde alla tensione di vapore  $p' = H$  della soluzione alla temperatura  $t'$ . Dalle tabelle della tensione di vapore, il solvente puro bolle alla temperatura  $t'$ , quando è a una certa pressione  $p > p'$ . Alla pressione  $H = p'$ , bolle a una temperatura  $t$ , che è appunto la temperatura di ebollizione del solvente. Ne consegue che  $t$  e  $t'$  ( $t' > t$ ) sono rispettivamente i punti di ebollizione del solvente alle pressioni  $p'$  e  $p$  ( $p > p'$ ). Quando  $p$  e  $t$  sono noti e si osserva  $t'$ , si trova  $p'$  nelle tabelle e si ha quindi la differenza  $p - p'$ , che può essere utilizzata per determinare il peso molecolare  $m$  della sostanza disciolta vedi (59). Tali misure fanno anche parte della tonometria.

È possibile, per soluzioni diluite, stabilire una formula molto semplice che dia l'innalzamento del punto di ebollizione  $\Delta t = t' - t$ . Abbiamo visto che  $t'$  e  $t$  sono rispettivamente i punti di ebollizione del solvente alle pressioni  $p$  e  $p'$ . Senza commettere grossi errori, si può ammettere

$$\frac{\partial p}{\partial t} = \frac{p - p'}{t' - t} = \frac{p - p'}{\Delta t}$$

Si ha, per le soluzioni diluite, vedi (58,a)

$$p - p' = p \frac{\frac{g}{m}}{\frac{G}{M}} = \frac{pMg}{mG}$$

dove  $m$  e  $M$  sono i pesi molecolari della sostanza disciolta e del solvente,  $g$  e  $G$  il numero di grammi di ciascuno nella soluzione. Le ultime due equazioni danno

$$\Delta t = \frac{p - p'}{\frac{\partial p}{\partial t}} = \frac{Mgp}{mG \frac{\partial p}{\partial t}} \quad (14.79)$$

Ma si ha l'equazione  $p = AT(\sigma - s) \frac{\partial p}{\partial t}$ , dove  $\rho$  indica il calore latente di vaporizzazione,  $\sigma$  e  $s$  i volumi specifici del vapore e del liquido. Trascurando  $s$  e ammettendo come esatta l'equazione  $p\sigma = RT$ , si ottiene  $\frac{\partial p}{\partial t} = \frac{\rho}{AT\sigma} = \frac{p\rho}{ART^2}$ . Portiamo questa espressione nella (60), si ha

$$\Delta t = \frac{MARgT^2}{mG\rho} = \frac{ART^2}{\rho} \cdot \frac{n_1}{n_0} \quad (14.80)$$

Si ha  $MAR = 2$  (più esattamente 1,987); infatti,  $R = 29,27 : \delta$ ,  $A = 1/425$ ,  $M = 28,88\delta$ , dove  $\delta$  è il peso specifico del vapore rispetto all'aria; di conseguenza

$$\Delta t = \frac{2gT^2}{mG\rho} \quad (14.81)$$

Sia  $E$  l'innalzamento del punto di ebollizione, nel caso in cui una grammo-molecola di sostanza ( $g = m$ ) è disciolta in 100  $g$  di solvente ( $G = 100$ ); la (61) dà

$$E = \frac{0,02T^2}{\rho} \quad (14.82)$$

Quando  $g$  grammi della sostanza sono sciolti in 100  $g$  del solvente, e quando l'aumento del punto di ebollizione è  $\Delta t$ , si deduce dalla (61) che il peso molecolare  $m$  della sostanza, è uguale a

$$m = E \frac{g}{\Delta t} \quad (14.83)$$

La grandezza  $E$  può essere determinata o dalla (63), misurando l'innalzamento del punto di ebollizione  $\Delta t$  e assumendo  $m$  nota, o direttamente dalla formula (62), essendo nota  $p$  ed espressa in piccole calorie per 1  $g$  di solvente. Indicheremo alcuni dei numeri trovati secondo la formula (63), cioè per via ebullioscopica, che sono principalmente dovuti a Walden (1906):

|                     | $E$  |                          | $E$  |
|---------------------|------|--------------------------|------|
| benzene             | 24,3 | Nitroetano               | 26,0 |
| Cloroformio         | 36,6 | Alcool metilico          | 8,4  |
| Bromuro di etile    | 25,3 | Alcool tilico            | 11,5 |
| Bromuro di etilene  | 63,2 | Tetracloruro di carbomio | 48   |
| Etere etilico       | 21,1 | Nitrometano              | 19,5 |
| Anilina             | 32,2 | Acido formico            | 23,1 |
| Ioduro di metile    | 41,9 | Fenolo                   | 30,4 |
| Solfuro di carbonio | 23,7 | Acetone                  | 16,7 |
| Acido acetico       | 31,4 | Anidride solforosa       | 15   |
| Piridina            | 27,1 | Acqua                    | 5,2  |

Beckmann (1907) ha trovato  $E = 29,9$  per l'acido acetico;  $E = 24,0$ , per l'acido formico. Walden ha mostrato che i valori di  $E$  calcolati dalla formula teorica (62) sono sempre un po' più grandi, in media di circa l'8%. Gli esperimenti di Beckmann hanno dato  $E = 16,5$  per il cloro liquido,  $E = 52$  per il bromo. Tsakolotos (1907) ha calcolato  $E = 2,9$  per l'ossigeno liquido, utilizzando gli esperimenti di Hunter. Quando  $E$  è noto, la (63) può essere utilizzata per determinare  $m$ . Beckmann (1890) ottenne, ad esempio, con questo metodo, per una soluzione di Iodio in etere,  $m = 251$ , che corrisponde ad una molecola  $I^2$ ; ha trovato inoltre, per una soluzione di P nel solfuro di carbonio,  $m = 124 = P g$  per una soluzione di S nel solfuro di carbonio,  $m$  ha oscillato, a seconda della concentrazione, tra 245 e 318 ( $S g = 256$ ).

Misure della tensione di vapore e della temperatura di ebollizione di soluzioni di diversi solventi, soprattutto allo scopo di determinare l'azione dissociante di questi ultimi, sono state effettuate da molti autori. Citeremo Raoult (etere) e Jones (alcool metilico e alcol etilico); quest'ultimo ha riscontrato che, nell'alcool etilico, la dissociazione è minore che nell'acqua (ad esempio, per una soluzione normale 0,1 di Kl, i valori numerici della dissociazione sono 88,52 e 25%).

I solventi inorganici sono stati studiati da Bruni e Berti ( $Az^2O^4$  liquido), Tolloceko ( $SbCl^3$ ), Bouty ( $AzHO^3$ ), Walden ( $SbCl^3$ ,  $AsCl^3$ ,  $AsBr^3$ ,  $SO^2$ ,  $ClOH$ ,  $H^2SO^4$ , ecc.), Franklin e Kraus ( $AzH^3$ ), Garelli ( $SnBr^4$ ), Tsentnerschwer (cianogeno e acido cianidrico), Walden e Tsentnerschwer (anidride solforosa liquida). Le ricerche di questi ultimi due autori sono di particolare interesse. L'innalzamento del punto di ebollizione molecolare  $E$ , calcolato utilizzando la formula (62), è pari a 15, e questo valore è stato confermato da misure della temperatura di ebollizione in soluzioni di toluene, naftalina, trifenilmetano  $CH(C^6H^5)^3$  e altri non elettroliti. Ma contrariamente alla teoria, sono stati trovati valori molecolari troppo alti per gli elettroliti, ciò che indica

che nella  $SO^2$  liquida, oltre alla dissociazione, avviene ancora un'associazione tra le molecole del corpo disciolto (polimerizzazione) e tra queste e le molecole del solvente. Scriviamo la formula (63) per gli elettroliti

$$m = \frac{E}{i} \frac{g}{\Delta t} \quad (14.84)$$

si nota, relativamente al fattore  $i$ , che per le soluzioni di  $KI$ ,  $NaI$ ,  $RbI$ ,  $AzH^4I$ ,  $KCAzS$ ,  $AzH^4CAzS$  e per i cloruri con basi ammoniacali primarie e secondarie si ha  $i < 1$ ; per  $AzH^4CAzS$ , ad esempio, si ottiene  $i = 0,29$ . Altri gruppi di corpi danno il valore normale  $i = 1$ , solo due corpi  $Az(CH^3)^4Br$  e  $Az(C^2H^6)^4Br$  danno  $i > 1$ . All'aumentare della diluizione,  $i$  si avvicina al valore limite  $i = 1$ .

Una soluzione, che contiene contemporaneamente diversi sali, ha un punto di ebollizione inferiore a quello previsto dalla semplice regola della sommatoria. Le Blanc e Noyes hanno mostrato che questo fenomeno può essere spiegato in molti casi dalla formazione di sali doppi.

I pesi molecolari sono stati inoltre determinati secondo il metodo dell'ebollizione mediante Turbaba (misura di  $i$ ), Oddo e Serra, Oddo, Speyers e altri.

Le soluzioni acquose colloidali hanno, come Tammann (1887) ha mostrato su gelatina e gomma, ad esempio, quasi la stessa tensione di vapore e lo stesso punto di ebollizione dell'acqua pura, il che porta all'ipotesi di un peso molecolare estremamente elevato per i colloidi. È assai notevole che una soluzione concentrata di sapone abbia anche esattamente lo stesso punto di ebollizione e la stessa tensione di vapore dell'acqua pura, mentre le soluzioni diluite presentano, per  $p - p'$  e  $\Delta t$ , valori misurabili. Krafft, Kahlenberg e Schreiner e infine Smits (1903) si sono occupati di questa questione.

La grande importanza del tonometria e dell'ebulliometria, per la determinazione dei pesi molecolari e la ricerca dello stato molecolare delle sostanze disciolte (dissociazione, polimerizzazione, associazione), ha portato a un grande miglioramento dei metodi sperimentali di misura della tensione del vapore e della temperatura di ebollizione delle soluzioni e costruzione di numerosi strumenti. Michailenko (1901) ha pubblicato un'eccellente esposizione sistematica di tutti questi metodi; quest'opera contiene anche indicazioni su tutte le ricerche effettuate con metodi particolari e una completa enumerazione delle sostanze le cui soluzioni sono state studiate; faremo un breve riassunto.

#### A. DETERMINAZIONE DELLA TENSIONE DI VAPORE.

I. *Metodo barometrico*. Numerosi lavori dovuti a Regnault, Wüllner, Konowaloff, Tammann, Raoult.

II *Metodo manometrico*. Un manometro a forma di U contiene olio d'oliva, per esempio; uno dei rami viene posto in comunicazione con un recipiente che contiene la soluzione, poi dai due rami si elimina l'aria e sono sigillati alla lampada: Bakhuis Roozeboom, Vriens, Kouriloff.

III. *Metodo differenziale*. Su un manometro il più sensibile possibile si misura direttamente la differenza tra le tensioni di vapore della soluzione e del solvente puro. A questo metodo si aggiungono gli strumenti e le ricerche di Moser, Lord Kelvin, Bremer, Smits, Dieterici, Töpler, Beckmann, Löb, Hering (1906) e Rud. Maier (1910).

#### B. DETERMINAZIONE DEL PUNTO DI EBOLLIZIONE.

I. *Punto di ebollizione a pressione atmosferica (ebulliometro)*. Numerosi dispositivi, che sono stati perfezionati in particolare da Raoult e Beckmann, oltre che da Hite, Landsberger, Mac Coy, ecc.

II. *Punto di ebollizione a qualsiasi pressione*, prodotto utilizzando una pompa ad aria. Questo metodo è stato particolarmente studiato da Kahlbaum; e anche da Roloff, Noyes e Abbot, Goodwin e Burgers, Michilenko e altri. Una variante degli strumenti che questo metodo comporta è costituita dall'apparecchiatura distillatoria impiegata da Lehfeld, Zawidski e Schreinemakers per soluzioni di sostanze volatili. In queste ultime si distilla una quantità di vapore sufficiente per l'analisi e la determinazione della composizione del vapore.

III. *Metodo differenziale*. Wade ha fatto bollire il solvente puro e la soluzione alla stessa pressione e ha determinato, per mezzo di due termometri al platino, la differenza tra i punti di ebollizione.

#### C. ALTRI METODI.

I. *Metodo igrometrico*. Il vapore della soluzione (acquosa) viene raffreddato per espansione adiabatica (R. Helmholtz) o per evaporazione dell'etere (Charpy), fino a quando non si osserva il punto di rugiada; questo metodo è stato utilizzato da Ewan e Ormady.

II. *Metodo di pesatura*. Il peso di un volume noto di vapore viene misurato in un recipiente assorbente o dalla perdita di peso della soluzione. La pressione è calcolata usando le leggi dei gas. Walker, Will e Bredig, Konowaloff, Linebarger, Dolezalek e Gahl (HCl) hanno usato questo metodo.

III. La tensione di vapore può essere calcolata, come vedremo in seguito, misurando la pressione osmotica o il punto di congelamento della soluzione.

Occupiamoci ora, dal punto di vista teorico, della questione della tensione di vapore delle soluzioni, e in particolare dell'analisi di questa problema che dobbiamo a Planck e a Van't Hoff.

Mostriamo dapprima come la formula (58,a) data da Raoult per le soluzioni diluite, può essere dedotta dalla teoria generale di Planck esposta nel §4. Supponiamo che una soluzione contenente  $n_0$  grammo-molecole di solvente e  $n_1$  grammo-molecole di sostanza disciolta e che nella fase gassosa si trovino  $n_2$  grammo-molecole di vapore. Le concentrazioni sono

$$h_0 = \frac{n_0}{n_0+n_1} \quad h_1 = \frac{n_1}{n_0+n_1} \quad h_2 = 1$$

Una possibile modifica è il passaggio di una molecola del solvente della soluzione nel vapore; in questo caso  $\nu_0 = -1$ ,  $\nu_1 = 0$ ,  $\nu_2 = +1$ . La formula (10) dà (scriviamo  $\varphi'$  invece di  $\varphi$ ):

$$-\log h_0 = -\frac{1}{H} (\varphi'_0 - \varphi'_2) \quad (14.85)$$

dove  $H$  è la costante dell'equazione  $pv = HT$  relativa a una grammo-molecola di gas;  $\varphi'_0, \varphi'_2$  sono due funzioni di  $p$  e  $T$ , che si riferiscono ad una grammo-molecola del solvente liquido ( $\varphi'_0$ ) e del solvente gassoso ( $\varphi'_2$ ). La forma generale di queste funzioni è stata indicata nella (8, a). Trasformiamo ora la (64). Per prima cosa abbiamo

$$-\log h_0 = \log \left( 1 + \frac{n_1}{n_0} \right) = \frac{n_1}{n_0}$$

per un piccolo valore dell'ultimo rapporto. Le funzioni  $\varphi'_0, \varphi'_2$  si riferiscono alla pressione  $p'$  alla quale si trovano la soluzione e il vapore. Per il solvente puro, la tensione di vapore è uguale a  $p$ ; siano  $\varphi_0, \varphi_2$  i valori delle funzioni per il solvente e il suo vapore; l'equazione (64) mostra che  $\varphi_0 = \varphi_2$ . Per  $p - p'$  piccolo, si può porre

$$\varphi'_0 = \varphi_0 + \frac{\partial \varphi_0}{\partial p} (p' - p) \quad \varphi'_2 = \varphi_2 + \frac{\partial \varphi_2}{\partial p} (p' - p)$$

da cui

$$\varphi'_0 - \varphi'_2 = (p' - p) \left( \frac{\partial \varphi_0}{\partial p} - \frac{\partial \varphi_2}{\partial p} \right)$$

Siano  $\sigma$  e  $s$  i volumi specifici del vapore e del liquido; la (8,a) dà  $\frac{\partial \varphi_0}{\partial p} = -\frac{s}{T}$ ,  $\frac{\partial \varphi_2}{\partial p} = -\frac{\sigma}{T}$ , di modo che

$$\varphi'_0 - \varphi'_2 = (p' - p) \frac{\sigma - s}{T}$$

L'equazione (64) assume la forma

$$\frac{n_1}{n_0} = \frac{\sigma - s}{HT} (p - p')$$

Trascurando  $s$  e supponendo che  $p\sigma = HT$ , si ottiene

$$\frac{p - p'}{p} = \frac{n_1}{n_0} \quad (14.86)$$

Questa è l'equazione di Raoult per le soluzioni diluite, che si trova così dedotta dai principi fondamentali della Termodinamica.

Van't Hoff ha stabilito altrimenti l'equazione più generale (58); il suo ragionamento conduce alla relazione che esiste tra la pressione osmotica  $P$  e l'abbassamento  $p - p'$  della tensione di vapore. Riproduciamo la dimostrazione di questa equazione, nell'interessante forma che le ha dato Arrhenius. Supponiamo che la soluzione sia nel recipiente L (fig. 260), separato dal solvente puro F da una parete semipermeabile; sale nel tubo fino a una certa altezza  $ba = h$ . Secondo la teoria della pressione osmotica, si ha l'equazione

$$P = Dh \quad (14.87)$$

dove  $D$  è la densità della soluzione, che può essere presa uguale alla densità del solvente. La tensione di vapore in  $b$  è uguale a  $p$ ; in  $a$ , sopra la soluzione, è uguale a  $p'$ . È evidente che al di fuori del tubo e al livello  $a$ , anche la tensione di vapore deve essere uguale a  $p'$ .

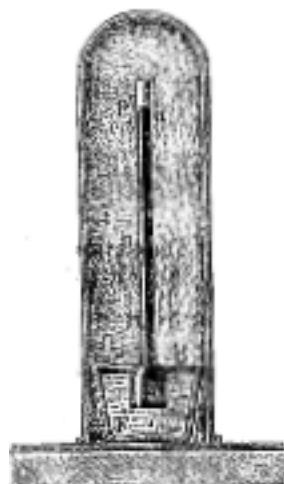


fig. 260

La densità  $\delta$  e la tensione  $\pi$  del vapore, che si trova al di sopra di F, variano in funzione dell'altezza  $x$  al di sopra del livello  $b$ ; per  $x = 0$  e  $x = h$ , si ha rispettivamente  $\pi = p$  e  $\pi = p'$ . Quando  $x$  aumenta di  $dx$ , la tensione di vapore  $\pi$  diminuisce di una quantità uguale alla pressione di uno strato di vapore di spessore  $dx$ ; si ha quindi  $d\pi = -\delta dx$ . Se  $M$  è il peso molecolare del solvente (e del vapore), si ha  $\delta = M/v$ , dove  $v$  è il volume di una grammo-molecola di vapore e supponendo che  $\pi v = HT$ , si ottiene  $\frac{d\pi}{\pi} = -\frac{M}{HT} dx$ ; integrando da  $x = 0$  a  $x = h$ , cioè da  $\pi = p$  a  $\pi = p'$ , si ha

$$\log \frac{p}{p'} = \frac{Mh}{HT}$$

Se la differenza  $p - p'$  è piccola, si può scrivere

$$\log \frac{p}{p'} = \log \left( 1 + \frac{p - p'}{p'} \right) = \frac{p - p'}{p'}$$

di modo che

$$\log \frac{p}{p'} = \frac{p - p'}{p'} = \frac{Mh}{HT} \quad (14.88)$$

Supponiamo come prima che la soluzione contenga  $n_0$  grammo-molecole di solvente e  $n_1$  grammo-molecole di soluto. Il volume  $v$  della soluzione è uguale a  $v = \frac{n_0 M}{D}$ ; contiene  $n_1$  grammo-molecole della sostanza disciolta; di conseguenza, una grammo-molecola occupa il volume  $w = \frac{n_0 M}{n_1 D}$ . In base all'analogia di van't Hoff tra le proprietà dei gas e quelle delle sostanze disciolte, si ha  $wP = HT$ , o

$$\frac{n_0 M}{n_1 D} P = HT \quad (14.89)$$

Portando l'espressione (66) di  $P$  nella (66,b) e confrontandola alla (66,a), si ottiene  $\frac{p-p'}{p'} = \frac{n_1}{n_0}$ , o

$$\frac{p-p'}{p'} = \frac{n_1}{n_0 + n_1} \quad (14.90)$$

È l'equazione di Raoult, per una soluzione di concentrazione qualsiasi. Le equazioni che abbiamo appena stabilito permettono di trovare la relazione esistente tra la pressione osmotica  $P$  e le tensioni  $p$  e  $p'$  dei vapori del solvente e della soluzione. Nella (66,b), sostituiamo  $n_1/n_0$  con  $p-p'/p'$  o, più precisamente, con  $\log \frac{p}{p'}$ ; otteniamo allora

$$P = \frac{HTD}{M} \log \frac{p}{p'}$$

Ma  $H : M$  è la costante  $R$  dell'equazione  $pv = RT$ , riferita a 1 g di vapore del solvente; introduciamo d'altra parte il volume  $s$  di un grammo del solvente liquido, il quale è uguale a  $1/D$ : viene

$$P = \frac{RT}{s} \log \frac{p}{p'} = \frac{RT}{s} \cdot \frac{p-p'}{p'} \quad (14.91)$$

la seconda espressione di  $P$  relativa alle soluzioni diluite, si può, al denominatore, sostituire  $p'$  con  $p$ . Per comodità di calcolo è opportuno reintrodurre il peso molecolare  $M$  e la densità  $D = 1 : s$  del solvente. Quando si sceglie, come unità di volume e di pressione, il metro cubo e la pressione di  $1 \text{ kg/m}^2$ , si ha  $R = 29,27 : \delta$ , dove  $\delta$  è la densità del gas riferita all'aria; si ha inoltre  $M = 28,88\delta$  e quindi  $R = 29,27 \times 28,88 : M = 849 : M$ . Se si vuole calcolare la pressione osmotica  $P$  in chilogrammi per metro quadrato, bisogna prendere dappertutto una chilogrammo-molecola, invece di una grammo-molecola;  $D = 1/s$  è allora il numero di chilogrammi che pesa un metro cubo di solvente; si ha inoltre  $D = 1000D_0$ , dove  $D_0$  è la densità del solvente rispetto all'acqua. Sostituiamo  $R$  e  $s$  con i loro valori, viene

$$P = \frac{849T \cdot 1000D_0}{M} \cdot \frac{p-p'}{p} \frac{kg}{m \cdot car} = \frac{849T \cdot 1000D_0}{10333M} \cdot \frac{p-p'}{p} atm$$

o infine

$$P = 82,2 \frac{TD_0}{M} \cdot \frac{p-p'}{p} atm \quad (14.92)$$

essendo  $P$  la pressione osmotica,  $D_0$  la densità del solvente rispetto all'acqua,  $M$  il peso molecolare del solvente,  $p, p'$  le tensioni di vapore del solvente e della soluzione alla temperatura  $T$ . La misura di  $P$  è quindi sostituita da quella di  $p, p'$  o, in pratica, come abbiamo visto, dalla misura dei punti di ebollizione  $t, t'$ .

Esprimiamo ora la pressione osmotica  $P$  in funzione dell'innalzamento del punto di ebollizione  $\Delta t$ . Le formule (60,a) e (60,b) danno  $P = \frac{D\rho}{AT} \Delta t$  o, introducendo  $s = 1 : D$ ,

$$P = \frac{\rho}{ATs} \Delta t \quad (14.93)$$

Ponendo nuovamente  $1 : s = D = 1000D_0$  e  $A = 1/426$ , si ottiene  $P$  in  $\text{kg/m}^2$ ; se si divide il secondo membro per 10333, viene

$$P = \frac{41,1D_0\rho}{T} \Delta t atm \quad (14.94)$$



dove  $P$  è la pressione osmotica,  $D_0$  la densità del solvente rispetto all'acqua,  $\rho$  il calore latente di vaporizzazione di un grammo di solvente espresso in piccole calorie,  $T$  la temperatura assoluta di ebollizione del solvente,  $\Delta t$  l'innalzamento della temperatura di ebollizione della soluzione.

Per le soluzioni acquose, si ha  $D_0 = 1$ ,  $M = 18$ ,  $\rho = 536$  e, nella (67,c),  $T = 373$ ; di conseguenza

$$P = 4,57T \frac{p - p'}{p'} \text{ atm} \quad (14.95)$$

$$P = 59,2\Delta t \text{ atm} \quad (14.96)$$

Noyes e Abbot hanno apportato alcune correzioni alla formula (67,d).

Altre ricerche teoriche sulle questioni studiate in questo paragrafo si devono a Planck, Duhem, Schiller, Arons, Wildermann, Gahl, Noyes e altri.

## 10. Sulle soluzioni di liquidi

Prima di occuparci della tensione e della composizione del vapore di soluzioni di liquidi, è opportuno considerare da vicino i fenomeni che si osservano nella mescolanza di due liquidi. Abbiamo già visto nel volume I che si devono distinguere tre casi:

1. I due liquidi rimangono completamente separati, più precisamente la loro mutua solubilità è estremamente debole (mercurio e alcool, olio e acqua).
2. I due liquidi si mescolano in tutte le proporzioni (acqua e alcool, cloroformio e solfuro di carbonio).
3. I due liquidi sono, in una certa misura, solubili l'uno nell'altro; si formano due strati, ognuno dei quali è una soluzione satura di uno dei liquidi nell'altro. L'esempio più tipico è fornito dall'etere e dall'acqua.

Considereremo in particolare questo terzo caso. Se  $A$  parti del primo liquido sono mescolate con  $B$  parti del secondo e se  $\alpha$  e  $\beta$  sono i coefficienti di solubilità dei due liquidi, così che, per esempio, una parte del primo liquido scioglie  $\beta$  parti del secondo, uno degli strati è composto da

$$A_1 = \frac{A - \alpha B}{1 - \alpha\beta} \quad (14.97)$$

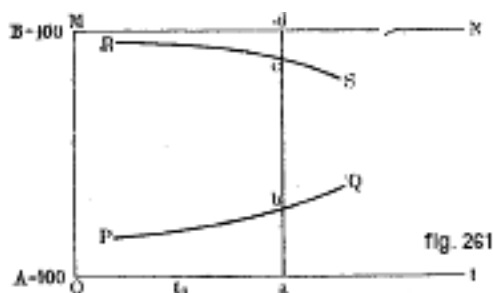
parti del primo liquido, dove sono disciolte  $\beta A_1$  parti del secondo. L'altro strato è formato da

$$B_1 = \frac{B - \beta A}{1 - \alpha\beta} \quad (14.98)$$

parti del secondo liquido, dove sono disciolte  $\alpha B_1$  parti del primo. Si ha d'altra parte  $A = A_1 + \alpha B_1$ ,  $B = B_1 + \beta A_1$ .

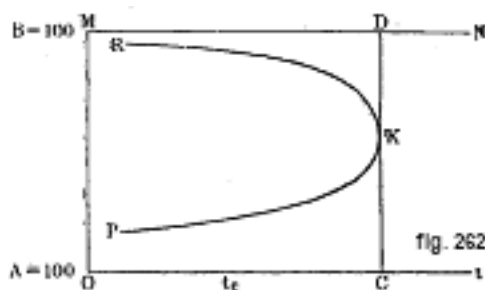
Abbiamo un sistema bifase, contenente due componenti; il sistema è quindi divariante e si può far variare arbitrariamente la temperatura  $t$  e la pressione  $p$ ; ma, dati  $p$  e  $t$ , le concentrazioni sono del tutto fissate, cioè valori unici di  $\alpha$  e  $\beta$  sono determinati da  $p$  e  $t$ .

Nella maggior parte dei casi  $\alpha$  e  $\beta$  aumentano con la temperatura. I rapporti corrispondenti alle varie miscele e alle diverse temperature possono essere rappresentati graficamente nel modo seguente.



Sia  $Ot$  (fig. 261) l'asse delle temperature; portiamo sull'asse rettangolare  $OM$  il rapporto in centesimi dei liquidi A e B nel sistema, indicando  $O$  il liquido puro A (100 parti di A) e  $M$  il liquido puro B (100 parti di B). Aggiungendo gradualmente B ad A, si ottengono dapprima soluzioni non sature di B in A. Alla temperatura  $t_1 = OA$ , i punti del segmento  $ab$  corrispondenti a queste soluzioni. Per un certo contenuto di B, la soluzione diventa satura; sia  $b$  il punto che corrisponde a questo contenuto. Se variamo la temperatura  $t$ , otteniamo la curva  $PQ$ , che rappresenta la solubilità di B in A in funzione di  $t$ . La curva  $RS$  rappresenta parimenti la solubilità di A in B, essendo il segmento  $dc$  corrispondente alle soluzioni non sature e la concentrazione della soluzione satura determinato dalla distanza dal punto  $c$  della curva  $RS$  da  $MN$ . Si hanno quindi sotto  $PQ$  e sopra  $RS$  sistemi monofase di soluzione non satura. I punti situati tra  $PQ$  e  $RS$  corrispondono ai sistemi a due fasi, che sono stati discussi sopra. Su ciascuna isoterma  $bc$ , le concentrazioni dei due strati rimangono invariate e sono uguali alle concentrazioni nei punti  $b$  e  $c$ ; A e B variano nella (67,f) e (67,g), mentre  $\alpha$  e  $\beta$  non cambiano.

All'aumentare della temperatura, le due curve si avvicinano e il dominio del sistema bifase diventa sempre più stretto; allo stesso tempo, diminuisce la differenza tra la composizione delle due fasi. In molti casi le curve proseguono fino ad incontrarsi, e la rappresentazione grafica assume quindi la forma mostrata in figura 262. Ad una determinata temperatura  $t = OC$  le due fasi diventano identiche, il sistema è monofase e si ottiene una miscela omogenea, la cui la composizione è determinata dalla posizione del punto  $K$  sulla retta  $CD$ . Al di sopra della temperatura  $t_c$ , i liquidi sono miscibili in tutte le proporzioni. Il dominio totale degli stati possibili comprende quindi tre parti: all'interno della curva  $PKR$ , vi sono sistemi costituiti da due fasi liquide; all'esterno di  $PKR$ , i sistemi sono monofase, e a sinistra di  $CD$  ci sono soluzioni non sature di B in A (sotto  $PK$ ) o di A in B (sopra  $PK$ ), a destra di  $CD$  miscele omogenee dei due liquidi in qualsiasi proporzione.



Frankenheim (1835) fu il primo ad osservare, su un esempio, che i liquidi, immiscibili a temperatura ordinaria, lo diventano a temperature più elevate, e ha previsto che si trattava di un fenomeno del tutto generale. Abascheff (1857), al quale si devono le prime ricerche sulle soluzioni dei liquidi, ha avanzato la stessa idea.

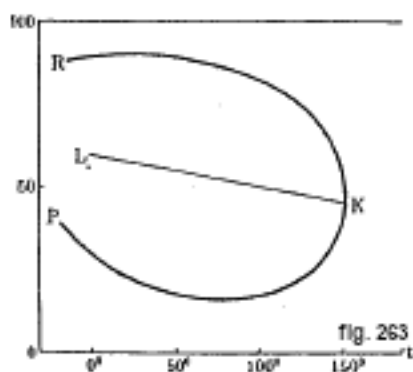
Esperimenti un poco estesi furono fatti per la prima volta da Aléxéieff (1876-1886); per primo ha osservato i fenomeni relativi alla figura 262 su 14 coppie di liquidi: miscele di acqua e fenolo, anilina, creosoto, acido salicilico, ecc., miscele di zolfo liquido e anilina, benzene, toluene, cloruro di benzene e senape essenziale il petrolio. Aléxéieff ha riconosciuto anche gli stessi fenomeni sulle coppie di metalli Zn-Pb e Ag-Bi; Spring e Romanoff hanno trovato che  $t_c$  era compreso tra  $800^\circ$  e  $900^\circ$  per Zn-Bi.

Lehmann (1888) per primo ha indicato l'analogia che questi fenomeni presentano con i fenomeni critici; Orme Masson e Nernst hanno sviluppato questa analogia in modo più preciso.

La curva  $PKR$  (fig. 262) ricorda molto da vicino la curva  $AKB$  di figura 245, all'interno della quale è presente anche un sistema a due fasi (vapore liquido). Alla temperatura critica le due fasi diventano identiche, esattamente come alla temperatura  $t_c$  della fig. 262. Anche esteriormente i fenomeni manifestano notevoli analogie.

Quando i due liquidi si trovano in un tubo stretto, si nota un menisco convesso o concavo verso l'alto sulla superficie di confine dei due strati. Questo menisco si appiattisce all'aumentare della temperatura e alla fine scompare alla temperatura  $t_c$ . Chiamiamo quindi  $t_c$  la temperatura critica di dissoluzione per la data coppia di liquidi e K (fig. 262) il punto critico di dissoluzione.

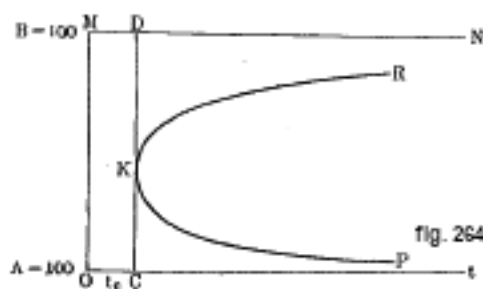
Rothmund (1898) ha disegnato la curva PKR e determinato la temperatura critica di dissoluzione per nove coppie di liquidi, inclusi fenolo e acqua ( $t_c = 69^\circ$ ), furfurolo e acqua ( $t_c = 122^\circ$ ), l'esano e alcool metilico ( $t_c = 42,5^\circ$ ), solfuro di carbonio e alcool metilico ( $t_c = 40^\circ$ ), resorcinolo e benzene ( $t_c = 109^\circ$ ), metiletilchetone ( $t_c = 151^\circ$ ), ecc. Ha trovato inoltre che la legge del diametro rettilineo, che, come abbiamo visto, gioca un grande ruolo nei fenomeni critici, è verificata anche qui in tutti i casi: i punti medi dei segmenti di ordinate (isoterme) tra KP e KR giacciono in linea retta (LK, fig. 263).



Aléxéieff ha osservato su alcuni liquidi l'esistenza di un minimo di solubilità: le due curve si avvicinano, non solo quando la temperatura sale, ma anche quando scende dalla temperatura corrispondente a questo minimo. Rothmund ha scoperto anche questo minimo sulla coppia metiletilchetone e acqua, di cui la figura 263 rappresenta la curva.

Le miscele di acqua ed etere sono state studiate da Klobbie e altri, ma non è stato possibile raggiungere la temperatura critica di dissoluzione. Kuenen e Robson hanno trovato, come vedremo in seguito, una spiegazione completa di questo fatto. Guthrie ha ottenuto, per l'alcool etilico e il solfuro di carbonio, la bassissima temperatura critica di dissoluzione di  $-14,4^\circ$ .

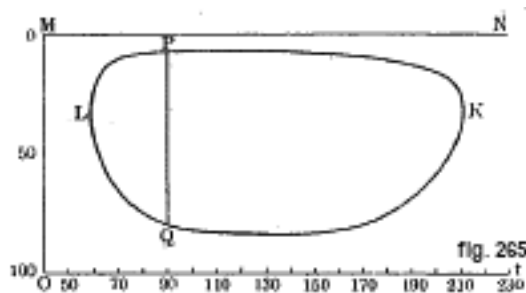
Veniamo ora ad un fenomeno notevole, scoperto da Guthrie e da Aléxéieff: per molte coppie di liquidi, la solubilità aumenta al diminuire della temperatura, fino a raggiungere infine un punto critico inferiore di dissoluzione K (fig. 264). A questo punto corrisponde una temperatura critica di dissoluzione  $t_c = OC$ , al di sotto della quale i due liquidi sono completamente miscibili. Guthrie ha osservato questo fenomeno su acqua e dietilammina, acqua e trietilammina, Aléxéieff su miscele di acqua e alcuni alcoli secondari. Lattey (1905) ha studiato nuovamente il sistema dietilammina e acqua e ha trovato  $124^\circ$  per il punto critico inferiore e 19% di dietilammina. Büchner (1906) ha osservato un punto critico inferiore in soluzioni di vari nitrati e derivati alogenati di carburi aromatici (uretano, nitrobenzene, ecc.) con  $CO_2$  liquida, Walden e Tsentschew in soluzioni di KI in  $SO_2$ , dove gioca il ruolo del secondo liquido una combinazione di queste due sostanze. La legge del diametro rettilineo non è valida per coppie liquide che hanno una temperatura critica inferiore.



Rothmund ha trovato un altro esempio interessante, nelle miscele di acqua con trimetilpiridina simmetrica (collidina  $\beta$ ); sotto i  $6^\circ$ , questi liquidi sono completamente miscibili. Alle temperature più elevate, la solubilità comincia ad aumentare lentamente e i due rami della curva si avvicinano. Il fenomeno è quindi esattamente opposto a quello mostrato in figura 263. Casi simili sono stati riconosciuti da Flaschner (1908), nelle miscele di acqua e metilpiperidina (temperatura critica inferiore a  $48,3^\circ$ ) o etilpiperidina ( $7,45^\circ$ ).

Queste osservazioni hanno portato a ritenere che, in ogni coppia di liquidi, la curva di solubilità sia chiusa e che di conseguenza vi siano sempre due temperature critiche di dissoluzione, una più alta e l'altra più bassa. All'interno di questa curva chiusa si trova il dominio di sistema a due fasi.

Una tale curva chiusa è stata realizzata per la prima volta da Bruni (1899) non con due, ma con tre liquidi. Ha aggiunto alla coppia di liquidi, acqua e metiletilchetone, scoperto da Rothmund, circa 1,5% di alcol etilico. Sopra i  $148^\circ$  e sotto  $16^\circ$ , le miscele sono perfettamente omogenee. Un secondo caso è stato studiato da Hudson (1904), quello delle miscele di nicotina e acqua, dove è possibile che si formi un idrato, che svolge il ruolo di terzo liquido nell'esempio, precedente. I risultati sono rappresentati in figura 265; è indicato il contenuto in centesimi di nicotina su OM. Sopra:  $210^\circ$  e sotto  $60^\circ$ , i due liquidi sono miscibili in tutte le proporzioni. All'interno della curva chiusa KPLQK, abbiamo ovunque, due strati. Entrambe le soluzioni sature hanno la stessa densità a  $90^\circ$ ; sopra i  $90^\circ$  la soluzione d'acqua nella nicotina è più leggera della soluzione di nicotina in acqua, sotto i  $90^\circ$  lo strato d'acqua è il più leggero. Nel dominio PKQP, la nicotina è al di sopra, nel dominio PLQP è sotto. A  $90^\circ$  avviene un cambio di posizione dei due strati. se il sistema è raffreddato a partire da una temperatura più alta. Flaschner ha trovato una curva quasi chiusa, nella suddetta miscela di acqua e metilpiperidina.



Aggiungendo una terza sostanza si possono provocare fenomeni molto interessanti. Due liquidi, che si mescolano perfettamente, possono quindi formare due strati separati; Smirnof osservato una tale caso, aggiungendo vari sali a una miscela di acqua e di acido isobutirrico. Le ricerche più estese sono state eseguite da Timmermans (1907); ha trovato un punto critico superiore e un punto critico inferiore, quindi una curva chiusa, aggiungendo KCl, ad esempio, a una miscela di acqua e alcool. Dolgolenko (1908) ritiene che le miscele binarie non danno mai curve chiuse e non hanno punto critico inferiore e che i fenomeni osservati sono dovuti a impurità, cioè alla presenza di un terzo corpo.

La pressione esterna agisce sulla posizione della temperatura critica di dissoluzione. Van der Lee ha dimostrato che, per le miscele di fenolo e acqua, questa temperatura aumenta contemporaneamente alla pressione, secondo le previsioni teoriche.

Incontreremo nel paragrafo successivo, altri lavori sulle miscele di liquidi, che si ricollegano più in particolare alla questione della tensione di vapore di queste miscele.

## 11. Tensione e composizione del vapore delle miscele di liquidi; temperatura di ebollizione

Abbiamo parlato, al §9, delle proprietà del vapore delle soluzioni delle sostanze non volatili (solidi) e, nel paragrafo precedente, delle soluzioni e miscele di liquidi. Studieremo ora le proprietà del vapore di queste soluzioni e miscele. Si presenta questa circostanza che il vapore è formato da due componenti, cosicché al di fuori della questione della tensione di vapore si pone ancora quella della composizione o della concentrazione del vapore.

Ricordiamo ancora una volta, ma con un ordine leggermente diverso, i tre casi che possono insorgere nel contatto con i liquidi e di cui abbiamo parlato al §, 10.

*Primo caso:* i liquidi si dissolvono pochissimo l'uno nell'altro (acqua e olio).

*Secondo caso:* si producono due soluzioni sature (acqua ed etere).

*Terzo caso:* i liquidi si mescolano in tutte le proporzioni (acqua e alcool etilico); si possono associare a questo terzo caso anche le soluzioni non sature.

Sopra la miscela, c'è vapore. Nei primi due casi si ha un sistema trifase a due componenti, quindi monovariante; delle tre grandezze: pressione, temperatura e concentrazione, una sola può essere scelta arbitrariamente. Nel terzo caso, si hanno due fasi con due componenti; il sistema è bivalente e, tra le tre quantità di cui sopra, due possono essere scelte arbitrariamente.

La ricerca più importante sulla tensione di vapore delle miscele di liquidi è dovuta a Konowaloff (1881); in precedenza, la questione era stata chiarita principalmente da Magnus, Regnault e Wüllner; dopo Konowaloff sono state pubblicati molti lavori, i cui autori citeremo in seguito.

Regnault ha trovato, per le miscele del primo tipo, che la tensione di vapore è uguale alla somma delle tensioni dei vapori dei due liquidi immiscibili; ha studiato le miscele di acqua con  $CS_2$ ,  $CCl_4$  e con la benzene e ha riconosciuto che la legge è confermata quasi nella stessa misura che è l'identica legge di Dalton per i gas. Regnault ha considerato per le miscele di seconda specie, solo la miscela di acqua ed etere; ha trovato che la tensione  $p$  del vapore della miscela differisce poco dalla tensione di vapore dell'etere puro. Per le miscele del terzo tipo, ha trovato che  $p$  è compreso tra le tensioni  $p_1, p_2$  dei vapori delle parti costituenti. Relazioni più complicate sono state ottenute da Wüllner, il quale ha mostrato che  $p$  è molto spesso maggiore di  $p_1$  e di  $p_2$ ; Roscoe ha trovato, per una miscela di acqua con acido formico, che  $p$  è al contrario minore di  $p_1$  e di  $p_2$ .

Considereremo in modo particolare le miscele del secondo tipo, dove si hanno due soluzioni sature. In un notevole lavoro, Konowaloff (1881) ha studiato in modo preciso la prima di tali soluzioni e stabilito la seguente legge:

La tensione di vapore delle due soluzioni sature è la stessa, sebbene la composizione delle soluzioni sia molto diversa. Così, nelle miscele di acqua ed etere, una delle soluzioni è formata da acqua con il 10% di etere, l'altra da etere con il 3% di acqua.

Si può inoltre dimostrare come segue che le tensioni di vapore delle due soluzioni devono essere uguali. Consideriamo un tubo a forma d anello (fig. 266), che contiene le due soluzioni sature in  $a$  e  $b$ . La tensione di vapore in  $c$  deve evidentemente essere la stessa sopra  $a$  e sopra  $b$ , poiché altrimenti si produrrebbe una distillazione continua e si potrebbe costruire un *perpetuum mobile*.

Un'obiezione di Cantor alla legge di Konowaloff è stata confutata da Zawidski (1900).

Non è superfluo sottolineare che la tensione di vapore qui considerata è indipendente dalla proporzione secondo la quale i due liquidi si mescolano, cioè dalle quantità  $A$  e  $B$  delle formule (67,f) e (67,g), assumendo  $A_1$  e  $B_1$  maggiori di zero e quindi il sistema trifase. Come abbiamo visto, le quantità relative delle sole due fasi liquide, ma non la loro composizione, dipendono dalle quantità  $A$  e  $B$ ; alla stessa composizione (satura), corrisponde anche la stessa tensione di vapore e la stessa composizione di tensione di vapore. Queste relazioni sono state esposte molto chiaramente per la prima volta da Ostwald (1897).

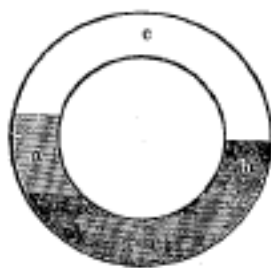


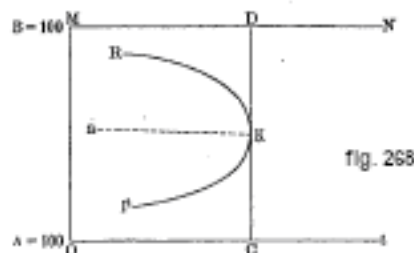
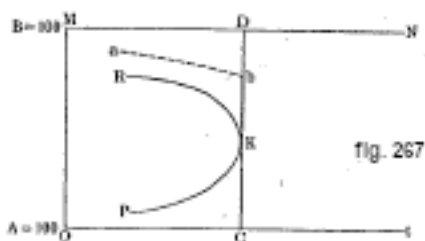
Fig. 266

La tensione di vapore della soluzione satura è sempre minore della somma delle tensioni di vapore dei due liquidi ed è più vicina a quella della sostanza più volatile. Come accennato in precedenza, questo risultato è stato ottenuto da Regnault per la miscela etere-acqua, e confermato da Konowaloff per la miscela alcool isobutilico-acqua. Molte altre coppie sono state studiate da Lehfeltdt, ad esempio le miscele fenolo-acqua, anilina-acqua, alcool-toluene.

La composizione del vapore delle due soluzioni sature è stata studiata per la prima volta da Kuenen e Robson (1899), in un interessante lavoro. Essi hanno distinto quattro casi, rappresentati graficamente nelle figure da 267 a 270. Come nelle figure da 261 a 265, le temperature sono riportate sull'asse  $Ot$  e le quantità relative dei due liquidi, nel sistema totale, sull'asse rettangolare  $OM$ .

Il primo caso, figura 267, corrisponde alla figura 262; RKP è la curva di dissoluzione, OC la temperatura critica di dissoluzione, K il punto critico. La composizione del vapore corrispondente ai diversi valori di  $t$  è rappresentata dalla curva  $ab$ , situata all'esterno di RKP; il vapore contiene quindi meno di uno dei componenti rispetto alla soluzione satura di questo componente nell'altro liquido. La curva del vapore termina alla temperatura critica, perché a una temperatura più alta sono possibili tutte le miscele e a ognuna corrisponde una speciale composizione di vapore.

Nel secondo caso (fig. 268), la curva di vapore è all'interno della curva di dissoluzione e presenta la particolarità di terminare esattamente nel punto critico K; il vapore e il liquido hanno quindi qui la stessa composizione. Questo caso include miscele di alcool metilico o alcool etilico con solfuro di carbonio e quelli di fenolo o anilina con acqua.

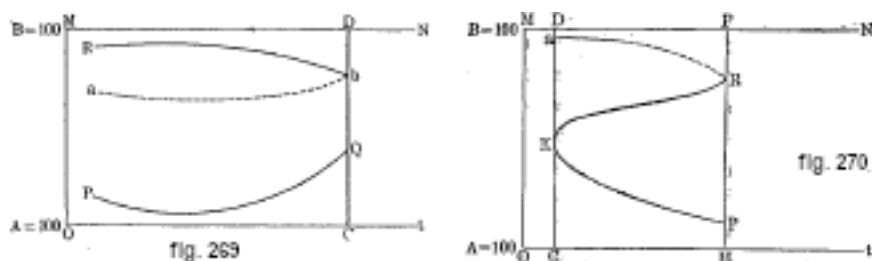


Il terzo caso (fig. 269) è molto interessante: ad una certa temperatura OC il sistema è bifase. Tale è la miscela di etere e acqua, per la quale non esiste una temperatura critica di dissoluzione (punto di incontro delle curve PQ e Rb). Per  $OC = 201^\circ$ , una delle due fasi liquide scompare. La curva di vapore è all'interno della curva di dissoluzione.

Il quarto caso (fig. 270) differisce essenzialmente dal terzo in quanto la curva di vapore aR è al di fuori della curva di dissoluzione. In questo caso, si ordinano le miscele di etano con alcool etilico, propilico, isopropilico e butilico normale. Apparentemente, lo stesso vale per le miscele, che hanno una temperatura critica di dissoluzione inferiore. Il sistema è trifase solo all'interno della curva RKP.

Passiamo ora alle miscele di liquidi del terzo tipo, che formano con il vapore un sistema a due fasi. Si tratta qui di coppie di liquidi, che si mescolano in proporzioni arbitrarie, per effetto anche

di quelli della seconda specie al di sopra della temperatura critica di dissoluzione. È ancora necessario aggiungere le soluzioni non sature, perché hanno la caratteristica di avere solo una fase liquida di due componenti volatili, essendo il rapporto delle quantità dei due componenti variabile. Impiegheremo, sia per le miscele che per le soluzioni non sature, l'espressione di concentrazione per il rapporto delle quantità di queste due componenti. Siccome delle tre grandezze: concentrazione, pressione  $p$  e temperatura  $t$ , due possono essere scelte arbitrariamente, sorgono tre diverse domande.



La prima è la seguente: come varia per una miscela di data concentrazione, la tensione di vapore in funzione della temperatura? Siano  $p_a, p_B, p_{AB}$  le tensioni di vapore dei componenti e della miscela; sia inoltre  $\mu = p_{AB} : (p_A + p_B)$ . Gli esperimenti di Wüllner e Konowaloff hanno mostrato che, per miscele di acqua con alcoli metilico, etilico, propilico e isobutilico, la grandezza  $\mu$  è pressoché costante, cioè quasi indipendente dalla temperatura. Così, per 1 acqua + 8 alcool etilico,  $\mu = 0,68$ ; per 1 acqua + 1 alcool,  $\mu = 0,59$ . Ma, nelle miscele di acqua con gli acidi,  $\mu$  dipende dalla temperatura. Per le miscele nel rapporto 1 a 1, si ha per esempio:

|       | Acido formico | Acido acetico | Acido proprionico | Acido butirrico |
|-------|---------------|---------------|-------------------|-----------------|
| $t$   | 17° a 65,2°   | 16,5° a 100°  | 16° a 99,5°       | 15° a 99°       |
| $\mu$ | 0,28 a 0,42   | 0,45 a 0,61   | 0,63 a 0,75       | 0,75 a 0,89     |

La variazione di  $\mu$  è quasi la stessa in tutti e quattro i casi.

La seconda domanda è: come varia, a una temperatura data, la tensione di vapore in funzione della concentrazione?

Si può infine porre anche la terza domanda: come varia, a una pressione data, la temperatura in funzione della concentrazione, oppure, analogamente, come, a una data pressione, la temperatura di ebollizione della miscela dipende dalla sua concentrazione?

A queste domande se ne aggiunge un'altra particolarmente interessante, quella della composizione (concentrazione) del vapore in ciascun caso.

Ci limiteremo qui al più importante; parleremo prima dei lavori fondamentali di Konowaloff, poi della questione della concentrazione del vapore, e infine menzioneremo i risultati di alcune delle ricerche più recenti.

Konowaloff (1881) ha studiato le miscele di acqua con alcoli e acidi. Alcuni dei suoi risultati sono rappresentati graficamente nelle figure da 271 a 273. Si prende in ordinata la tensione di vapore  $p$  della miscela, alla temperatura indicata su ognuna delle curve; le ascisse danno il contenuto in centesimi (in peso) della sostanza contenuta nella miscela con l'acqua, in modo che l'ordinata all'estremità sinistra della curva rappresenta la tensione di vapore  $p_1$  dell'acqua pura e l'ordinata dell'estremità destra della tensione di vapore  $p_2$  della sostanza pura aggiunta all'acqua.

Konowaloff ha distinto tre tipi di curve.

A. La tensione di vapore  $p$  è compresa tra  $p_1$  e  $p_2$ , per tutte le concentrazioni. Questo è il caso di miscele di alcool metilico (fig. 271), alcool etilico, acido acetico e acido propionico con acqua.

B. La tensione di vapore  $p$  è maggiore di  $p_1$  e di  $p_2$ . Questo è il caso di miscele di alcool propilico (fig. 272), alcool isobutilico e acido butirrico con acqua. Per una data miscela,  $p$  è massimo.

C. La tensione di vapore  $p$  è inferiore di  $p_1$  e  $p_2$ . L'unico esempio trovato da Konowaloff è una miscela di acido formico con acqua (fig. 273). Per una data miscela  $p$  è minimo.

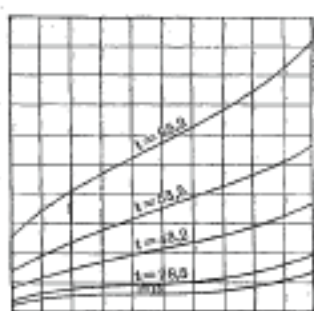


fig. 271

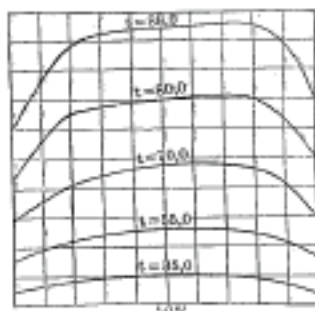


fig. 272

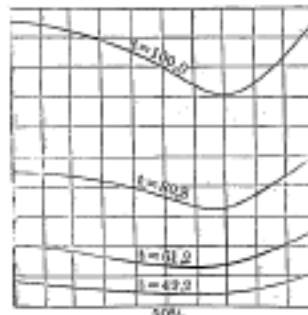
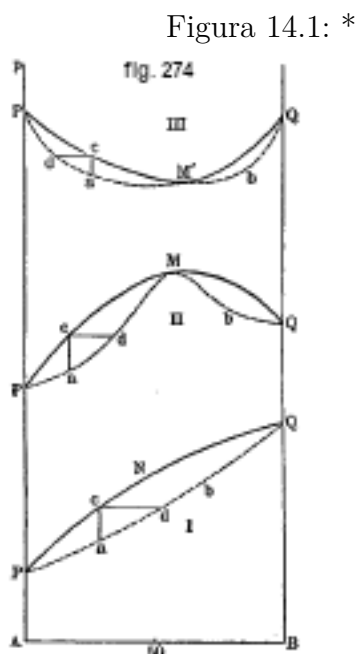


fig. 273

È facile vedere che ottenute le curve di pressione  $p$  per  $t = cost$ , si possono costruire le curve di temperatura  $t$  per  $p = cost$ , cioè le curve di ebollizione. Supponiamo che, in ognuna delle tre figure da 271 a 273, si tracci una retta  $p = cost$  parallela all'asse delle ascisse; si vede subito come la temperatura deve variare in funzione della concentrazione, per una pressione costante. Andando da sinistra verso destra,  $t$  diminuirà costantemente nel primo caso (fig. 271): le curve di ebollizione quindi non hanno né massimo né minimo, ma scendono dall'alto a destra verso il basso a sinistra. Nel secondo caso, (fig. 272),  $t$  possiede un minimo; nel terzo caso (fig. 273), un massimo. Le curve di ebollizione hanno quindi una forma, in generale, opposta a quella delle corrispondenti curve di tensione di vapore.

Anche Konowaloff ha studiato, almeno in parte, la questione della composizione del vapore e ha stabilito un'importante proposizione, che oggi prende i nomi di Gibbs e Konowaloff, perché si è trovato che era già contenuta nei lavori di Gibbs.

**PROPOSIZIONE DI GIBBS E KONOWALOFF.** - *Quando la tensione di vapore (o la temperatura di ebollizione), considerata come funzione della concentrazione, ha un massimo o un minimo per una data concentrazione, la composizione del vapore è identica a quella del liquido per quest'ultima concentrazione. Per altre concentrazioni, la composizione del liquido e quella del vapore sono diverse.*



Le relazioni in questione sono rappresentate graficamente dalle linee di rugiada introdotte da Duhem (1902). Siano (fig. 274) PNQ, PMQ e PM'Q le tre curve di tensione di vapore  $p$ , che corrispondono alle tre figure da 271 a 273. Le ascisse sono qui le concentrazioni del liquido e supporremo queste ultime espresse dal rapporto, moltiplicato per 100, dei numeri di grammo-molecole dei due componenti. Consideriamo la tensione di vapore  $p$  come funzione della concentrazione del vapore. I punti corrispondenti ai diversi sistemi possibili sono allora spostati lateralmente e si ottengono le tre nuove curve PabQ, che sono le linee di rugiada. Passano ovviamente per P e Q e inoltre, secondo la proposizione di Gibbs e Konowaloff, per i punti M e M' di massimo e minimo. Duhem ha mostrato che la curva di rugiada si trova sempre al di sotto della curva di pressione. I punti c e



$d$  corrispondono allo stesso sistema, la cui tensione di vapore è data dall'ordinata comune di questi due punti. Ma, se si scelgono due sistemi diversi, in modo che la composizione del liquido in un sistema sia quella del vapore nel secondo, allora la tensione di vapore nel primo sistema è, come ha stabilito il Duhem, sempre maggiore che nel secondo (il punto  $a$  è sempre sotto il punto  $c$ ).

La questione, di grande importanza pratica, della distillazione di miscele binarie è strettamente correlata a quanto sopra. La figura 274 mostra la composizione del vapore e si può quindi determinare immediatamente, in ogni caso particolare, a quale risultato porterà la distillazione di una miscela spinta fino alla fine.

I. Curva PNQ (fig. 274). - Il vapore contiene, più che il liquido, la sostanza più volatile B. Per una temperatura mantenuta costante, la tensione di vapore diventa sempre più piccola; per una pressione costante la temperatura di ebollizione aumenta sempre di più, finché alla fine rimane solo il componente meno volatile A. Nella distillazione frazionata, il prodotto della distillazione viene sempre più arricchito con il componente più volatile B.

II. Curva PMQ. - La tensione di vapore ha un massimo, la temperatura di ebollizione un minimo. A seconda della concentrazione si distinguono due casi:

1. Arco PM; la miscela contiene più sostanza A che nel punto M. Il vapore contiene più sostanza B rispetto alla miscela e infine rimane il componente A.
2. Arco MQ; il vapore contiene più sostanza A della miscela e infine rimane il componente B.

Il punto di ebollizione sale in entrambi i casi quando la distillazione avviene a pressione costante. La miscela corrispondente al punto M vaporizza, senza modifica di concentrazione, ad un punto di ebollizione molto basso, ma il fenomeno ha carattere instabile, come si vede subito. Nella distillazione frazionata si ottiene infine, come prodotto della distillazione, la miscela corrispondente al punto M di minima temperatura di ebollizione. Holley (1902) ha trovato un grande numero di tali miscele. Noyes e Warfel (1901) hanno fatto l'interessante scoperta che la miscela del 96% in peso di alcool etilico con il 4% di acqua ha un punto di ebollizione minimo di  $78,174^\circ$ , mentre l'alcool puro bolle a  $78,300^\circ$ . Non si potrebbe quindi ottenere, per distillazione frazionata, da una miscela contenente più acqua, un prodotto di distillazione contenente più del 9% di alcol.

III. Curva PM'Q. - La tensione di vapore ha un minimo. Si vede subito che la concentrazione della miscela si avvicina, in tutti i casi, durante la vaporizzazione, a quella che corrisponde al punto M'. Quando viene raggiunto questo punto, il liquido vaporizza senza variazione di concentrazione. La temperatura di ebollizione qui è massima; ma la composizione del liquido, che vaporizza senza modificazione della concentrazione, dipende dalla pressione esterna data  $p$ . Con le miscele di HCl e acqua si ottengono ad esempio quando  $p = 5\text{ cm}$  di mercurio, un prodotto di distillazione costante che contiene il 23,2% di HCl e che, quando  $p = 250\text{ cm}$ , ne contiene solo il 18%.

Tra le numerose ricerche che sono state fatte sulla tensione di vapore delle miscele ricordiamo quelle di Young, v. Laar, Kuenen, Kohmstamm, Caubet, Schreinemakers e Sapochnikoff. Young ha trovato una serie di miscele (cloruro di benzene e bromuro di benzene, per esempio), per le quali la curva di pressione (PNQ in Fig. 274) è una linea retta; v. Laar (1904) ha studiato la miscela iodio + bromo, Sapochnikoff la miscela  $AzHO^2 + H^2SO^4$ .

Passiamo ora alla questione della composizione del vapore, che è stata trattata teoricamente da Planck, Nernst, Duhem e Margules. Introdurremo prima la formula data da Planck, che si applica solo alle soluzioni diluite di un liquido B in un liquido A.

Supponiamo che, nella soluzione, si trovino  $n_0$  grammo-molecole del liquido A e  $n_1$  grammo-molecole del liquido B; siano  $n'_0, n'_1$  i numeri corrispondenti nel vapore; inoltre, supponiamo che

$n_1$  e  $n'_1$  siano piccoli rispetto a  $n_0$  e  $n'_0$ . Le concentrazioni sono

$$h_0 = \frac{n_0}{n_0+n_1} \quad h_1 = \frac{n_1}{n_0+n_1} \quad h'_0 = \frac{n'_0}{n'_0+n'_1} \quad h'_1 = \frac{n'_1}{n'_0+n'_1}$$

Le possibili variazioni sono:

1. Il passaggio di un grammo-molecola della sostanza A della soluzione nel vapore. In questo caso si ha

$$v_0 = 1 \quad v_1 = 0 \quad v'_0 = +1 \quad v'_1 = 0$$

L'equazione (11) dà

$$\log \frac{h'_0}{h_0} = \log K(p, T) \quad (14.99)$$

2. Il passaggio di un grammo-molecola della sostanza B della soluzione nel vapore. In questo caso si ha

$$v_0 = 0 \quad v_1 = -1 \quad v'_0 = 0 \quad v'_1 = +1$$

e si ottiene

$$\log \frac{h'_1}{h_1} = \log K(p, T) \quad (14.100)$$

Ora, si ha

$$\log \frac{h'_0}{h_0} = \log \left( 1 + \frac{n_1}{n_0} \right) - \log \left( 1 + \frac{n'_1}{n'_0} \right) = \frac{n_1}{n_0} - \frac{n'_1}{n'_0}$$

che differisce di poco da  $h_1 - h'_1$ ; si può quindi scrivere

$$h_1 - h'_1 = \log K(p, T) \quad (14.101)$$

Sia  $p_0$  la tensione di vapore al di sopra del liquido puro A; si ha allora

$$h_1 - h'_1 = \log K(p, T) = \log K(p_0, T) + (p - p_0) \frac{\partial \log K(p_0, T)}{\partial p_0}$$

Per un solvente puro B, si ha evidentemente  $h_1 = h'_1 = 0$  e  $p = p_0$ ; di conseguenza  $\log K(p_0, T) = 0$  e si ottiene così

$$h_1 - h'_1 = (p - p_0) \frac{\partial \log K(p_0, T)}{\partial p_0}$$

e la formula (18) dà

$$h_1 - h'_1 = -(p - p_0) \frac{s}{HT} \quad (14.102)$$

dove  $s$  è la variazione di volume accompagnante il passaggio relativo all'equazione (68); ma  $s$  è evidentemente il volume di una grammo-molecola del vapore del liquido A e, ammettendo l'equazione  $p_0 s = HT$ , la (68,c) diviene

$$h_1 - h'_1 = \frac{p_0 - p}{p_0} \quad (14.103)$$

In questa formula  $h_1, h'_1$  sono le concentrazioni della sostanza disciolta B rispettivamente nella soluzione diluita e nel vapore;  $p_0$  è la tensione di vapore del liquido A e  $p$  la tensione di vapore della soluzione. La formula (69) mostra che le differenze  $h_1 - h'_1$  e  $p_0 - p$  hanno sempre lo stesso segno, risultato facilmente traducibile nel linguaggio ordinario. Winkelmann (1890) ha studiato la composizione del vapore di una miscela di alcol propilico e acqua e ha trovato un accordo soddisfacente con la formula di Planck (69).

Si può modificare la formula (69) di Planck, introducendo le pressioni parziali  $\pi_0, \pi_1$  delle componenti A e B; la tensione di vapore della soluzione è

$$p = \pi_0 - \pi_1 \quad (14.104)$$

Per applicare al caso presente l'equazione (58) di Raoult, si deve sostituire  $p$  con  $p_0$  e  $p'$  con  $\pi_0$ , e ciò dà

$$h_1 = \frac{n_1}{n_0 + n_1} = \frac{p_0 - \pi_0}{p_0} \quad (14.105)$$

Ponendo, nella (69),  $h_1 = n_1 : (n_0 + n_1)$ , si ha

$$h'_1 = \frac{p - p_0}{p_0} + \frac{n_1}{n_0 + n_1} = \frac{p(n_0 + n_1) - p_0 n_0}{p_0(n_0 + n_1)} \quad (14.106)$$

Nernst (1891) ha stabilito una formula leggermente diversa, supponendo che solo la fase liquida, ma quella gassosa, sia una soluzione molto diluita. La sua formula è

$$h'_1 = \frac{\pi_1}{p} \quad (14.107)$$

essendo  $h'_1$  come sopra la concentrazione e  $\pi_1$  la pressione parziale della sostanza B disciolta nel vapore,  $p$  la tensione di vapore totale, che è uguale a  $\pi_0 + \pi_1$ , vedi (69,a). Quindi si ha

$$h'_1 = \frac{p - \pi_0}{p} \quad (14.108)$$

confrontandola alla (69,c) si vede che  $p$  sostituisce  $p_0$  al denominatore. Per le soluzioni molto diluite, la differenza è estremamente piccola. Invece della (69,d), si ottiene ora

$$h'_1 = \frac{p(n_0 + n_1) - p_0 n_0}{p(n_0 + n_1)} \quad (14.109)$$

e invece della (69)

$$h_1 - h'_1 = \frac{p_0 - p}{p_0} \frac{\pi_0}{p} \quad (14.110)$$

Gerber (1892) ha verificato le formule di Planck e Nernst, per una serie di miscele, e ha trovato che il campo di validità della seconda formula è più ampio di quello della prima.

Per qualsiasi miscela (cioè non solo per soluzioni diluite), dapprima Duhem (1887) e successivamente Margules (1895) hanno stabilito un'importante equazione. Poiché i componenti A e B svolgono lo stesso ruolo, introduciamo, invece degli indici 0 e 1, gli indici 1 e 2. Siano allora  $h_1, h_2$  le concentrazioni dei componenti nella fase liquida; siano inoltre  $\pi_1, \pi_2$  le pressioni parziali dei componenti in fase gassosa. L'interessante equazione di Duhem e Margules è

$$\frac{h_1}{\pi_1} \frac{\partial h_1}{\partial \pi_1} = \frac{h_2}{\pi_2} \frac{\partial h_2}{\partial \pi_2} \quad (14.111)$$

o

$$\frac{\partial \log \pi_1}{\partial h_1} = \frac{\partial \log \pi_2}{\partial h_2} \quad (14.112)$$

Si ha evidentemente

$$h_1 + h_2 = 1 \quad (14.113)$$

di modo che si può scrivere

$$\frac{h_1}{\pi_1} \frac{\partial h_1}{\partial \pi_1} = - \frac{1 - h_1}{\pi_2} \frac{\partial \pi_2}{\partial h_1} \quad (14.114)$$

Margules ha condotto uno studio dettagliato dell'equazione (71) e stabilito espressioni generali per le pressioni parziali  $\pi_1$  e  $\pi_2$  in funzione di  $h_1$ ; non possiamo entrare qui nell'esposizione di queste ricerche. In casi particolarmente semplici si ottiene la seguente equazione:

$$\frac{\frac{\pi_1}{\pi_2}}{\frac{h_1}{1-h_1}} = \frac{p_1}{p_2} = \text{cost} \quad (14.115)$$

essendo  $p_1, p_2$  le tensioni di vapore dei liquidi puri A e B. Da questa equazione, *il rapporto tra la composizione nella fase gassosa e quella nella fase liquida sarà costante.*

Zawidzki ha verificato l'equazione di Duhem e Margules su 13 miscele e ha mostrato come fosse applicabile sia a liquidi con tensione di vapore normale che ai liquidi con tensione di vapore anomala. In due casi (benzene con cloruro di etilene e bromuro di propilene con bromuro di etilene), l'equazione (71,d) era verificata.

Konowaloff (1907) ha dato altre formule per le pressioni parziali in miscele binarie. Sia  $x$  il numero di molecole di uno dei liquidi,  $1 - x$  il numero di molecole dell'altro,  $p$  la pressione parziale del vapore del primo liquido e  $P$  la stessa pressione per il liquido puro ( $x = 1$ ). In questo caso, si ha in generale

$$p = Px + k(1-x)^m x^n \quad (14.116)$$

dove  $k, m, n$  sono costanti. Dalle osservazioni, si può trovare il valore di  $x = x_0$ , per il quale  $p - Px$  è massimo; si ha allora  $m : n = (1 - x_0) : x_0$ . In molti casi,  $(1 - x_0) : x_0 = 2$  e si ha l'equazione

$$p = Px + k_2 x (1-x)^2 \quad (14.117)$$

Così è, ad esempio, nelle miscele acetone-cloroformio ( $k = -0,725$ ), etere-nitrobenzene ( $k = +1,063$ ). Per la miscela di bromuro di etile e di acido butirrico,  $n : m = 1$  e si ha la formula più semplice

$$p = Px + k_1 Px (1-x)$$

dove  $k_1 = 0,723$ . In altri casi,  $m, n$  hanno altri valori, ma a un'espressione della forma (71,e) è applicabile, quando i liquidi sono normali. Con i liquidi associati, le espressioni sono più complicate e ad esempio della forma (isopentano-acido butirrico)

$$p = Px + k_1 Px (1-x) + k_2 Px (1-x)^3$$

o

$$p = Px + k_1 Px (1-x)^2 + k_2 Px^4 (1-x)^4$$

Vicino alla temperatura critica di dissoluzione,  $k$  deve essere considerata come una funzione di  $x$  e si deve porre, nella (71,f)

$$k_2 = k'_2 [x^2 + n^2 (1-x)^2]$$

Altre ricerche teoriche e sperimentali si devono a Lehfeltdt, Dolezalek, Luther, Gahl, Rose, Gay (1909), Rosanoff e Easley (1910), Rud, Planck (1910) e altri.

Se lo studio delle miscele di due liquidi incontra già grandi difficoltà teoriche e sperimentali, resta inteso che queste difficoltà devono aumentare in proporzioni straordinarie per le miscele di tre liquidi. Tra le vecchie ricerche si possono citare quelle di Duclaux, Thaupe e Neuberg, Pfeiffer, Bancroft, Crismer e Linebarger.

Ostwald (1900) fu il primo a fare uno studio teorico approfondito delle miscele ternarie. Schreinemakers ha studiato miscele ternarie teoricamente e sperimentalmente, in una lunga serie di memorie; in particolare ha studiato a fondo le tre miscele seguenti: acqua + fenolo + anilina, acqua + acetone + fenolo, benzene + tetracloruro di carbonio + alcool etilico.

Abbiamo supposto, in questo paragrafo, che la miscela sia formata da due componenti liquidi. Diversi autori hanno recentemente mostrato che la teoria può essere estesa a miscele di sostanze solide, cioè a soluzioni solide, miscele di sali isomorfi, ecc. Citeremo qui il lavoro di Roozeboom (1900), Hollmann (1901), Meyerhoffer (1903), che ha introdotto la nozione di linee di gelo (simili alle linee di rugiada) e Speranski (1903 e 1905).

## 12. Congelamento delle soluzioni. Crioscopia

Le sostanze disciolte abbassano il punto di congelamento del solvente; in altre parole, la temperatura alla quale il solvente, divenuto solido (ad esempio il ghiaccio) si trova in equilibrio con la soluzione liquida, è inferiore al punto di congelamento del solvente puro. Lo studio di questo fenomeno e le sue applicazioni sono oggetto della crioscopia. La legge fondamentale, alla quale obbedisce questo fenomeno, era già stata scoperta da Blagden (1788), il quale mostrò che l'abbassamento  $\Delta t$ , del punto di congelamento di una soluzione è proporzionale alla quantità  $m$  di sostanza disciolta. Quando la soluzione contiene più sostanze, l'abbassamento  $\Delta t_1$  è uguale alla somma degli abbassamenti prodotti separatamente da ciascuna delle sostanze disciolte. Blagden aveva anche notato che in alcuni casi ci sono deviazioni dalla legge di proporzionalità rigorosa. Il lavoro di Blagden era caduto nell'oblio quando de Coppet (1871) richiamò l'attenzione su queste vecchie ricerche, dopo Rüdorff (1861), che non le conosceva, scoprì di nuovo la legge di Blagden sulla proporzionalità dell'abbassamento della temperatura  $\Delta t$ , alla quantità  $m$  di sostanza disciolta. Rüdorff trovò inoltre che, nello scioglimento di alcuni sali anidri in acqua, si ottiene solo la proporzionalità tra  $\Delta t_1$  e  $m$  solo quando si ammette che nella soluzione si formino certi idrati ( $CaCl^2 \cdot 6H^2O$ , per esempio) e quando si prende per  $m$  il numero di parti in peso dell'idrico disciolto in 100 parti in peso di acqua, cioè quando si tiene conto che continuando ad aggiungere sale anidro diminuisce la quantità di acqua che funge da solvente libero. De Coppet (1871) ha confermato i risultati principali di Rüdorff; fu il primo ad introdurre la nozione di abbassamento molecolare e ha confrontato tra loro gli abbassamenti prodotti da diverse sostanze, di cui si prendevano quantità non uguali in peso, ma proporzionali ai pesi molecolari. Ha scoperto, ad esempio, che l'abbassamento molecolare prodotto da un grammo di sostanza in 100 parti di acqua è all'incirca lo stesso per sali chimicamente simili.

Raoult (1882-1884) è andato oltre i suoi predecessori, nel senso che ha meglio precisato le leggi del fenomeno considerato, così come è stato il primo a stabilire le leggi relative all'abbassamento della tensione di vapore dovuto alle sostanze disciolte. Anche nel caso in esame ha studiato dapprima le soluzioni non acquose e, tra le soluzioni acquose, quelle dei non elettroliti. Soprattutto, ha confermato che l'abbassamento molecolare è indipendente dalla natura della sostanza disciolta, ma differisce a seconda del solvente. Indicheremo qui i numeri che ha dato, per l'abbassamento  $\sigma$  prodotto da 1 grammo-molecola di sostanza in 100 g di solvente; si ottengono due numeri per l'acqua: circa 18,6 per le soluzioni di alcool, glicerina, zucchero, fenolo, etere, anilina, acido formico, acido ossalico e acido tartarico, ecc.; 37 circa per elettroliti come: NaCl,  $AzH^4Cl$ , KCl,  $HAzO^3$ ,  $KCAz$ , KOH, acido fosforico, acido arsenico, ecc.

| Solvente      | $\sigma$    | Solvente           | $\sigma$ |
|---------------|-------------|--------------------|----------|
| Acqua         | 37° e 18,6° | Benzene            | 49°      |
| Acido formico | 28°         | Nitrobenzene       | 70,5°    |
| Acido acetico | 39°         | Bromuro di etilene | 117°     |

Beckmann (1909) ha trovato  $\sigma = 210^\circ$  per lo iodio.

Questi valori hanno ovviamente in pratica solo il ruolo di fattori nella formula

$$\Delta t_1 = n\sigma \quad (14.118)$$

dove  $n$  indica il numero di grammo-molecole disciolte in 100 g del solvente;  $n = 1$  è effettivamente irrealizzabile, almeno nella maggior parte dei casi. All'inizio Raoult pensava che esistesse, per l'abbassamento del punto di congelamento, una dipendenza nei confronti del solvente, analoga a quella che si verifica per l'abbassamento della tensione di vapore; in altre parole, che la grandezza  $\sigma$  fosse inversamente proporzionale al peso molecolare del solvente e che, di conseguenza, l'abbassamento  $\Delta t_1$  prodotto, ad esempio, da una grammo-molecola di sostanza disciolta in 100 grammo-molecole di solvente, non dipendesse dal solvente o dalla sostanza disciolta, e si trova essere uguale a circa  $0,62^\circ$ . Ma Raoult ha poi abbandonato questo modo di vedere le cose e vedremo che effettivamente non concorda con i risultati dell'applicazione dei principi della Termodinamica al problema del congelamento delle soluzioni.

La legge della costanza dell'abbassamento molecolare, per un dato solvente, in alcuni casi non è verificata. Così, con una soluzione di acido acetico in benzene, si ottiene una riduzione doppia di quella che ci si dovrebbe aspettare, secondo la legge precedente; in altre parole, l'abbassamento corrisponde non al peso molecolare 60 ( $C^2H^4O^2$ ), ma al peso molecolare 120. Tale deviazione indica una polimerizzazione, un raddoppio delle molecole di acido acetico disciolto nel benzene. Si incontrano deviazioni in verso opposto nelle soluzioni acquose di elettroliti, che si dissociano, come abbiamo già detto più volte; su questo punto torneremo in seguito.

Gli strumenti per misurare il punto di congelamento delle soluzioni sono stati costruiti da Raoult, Ponsot, Holemann, Auvers, Eykmann, Fabinyi, Kloboukoff, Beckmann, Roloff, Hausrath, Pritz, ecc. La figura 275 rappresenta il vecchio dispositivo di Beckmann. La soluzione da studiare viene versata nel recipiente AA attraverso il tubo laterale A'. Il recipiente A contiene un agitatore in platino  $r$  e un termometro D di Beckmann, del sistema Walferdin, estremamente sensibile; la disposizione della parte superiore  $c$  di questo termometro è stata indicata nella figura 19. Il recipiente A è all'interno di un vaso più grande B, che contiene aria; infine il recipiente B viene posto in un recipiente di vetro C, riempito con una miscela refrigerante, che può essere agitata mediante un grande agitatore anulare.

Beckmann ha modificato spesso il suo dispositivo e alla fine gli ha dato (1903) una forma estremamente perfezionata.

Il crioscopio di Raoult (fig. 276) è disposto in modo completamente diverso. Il recipiente di vetro B, circondato da corpi cattivi conduttori, è sigillato ermeticamente da un coperchio di rame, che porta un tubo dello stesso metallo chiuso in basso. In questo tubo si trova il

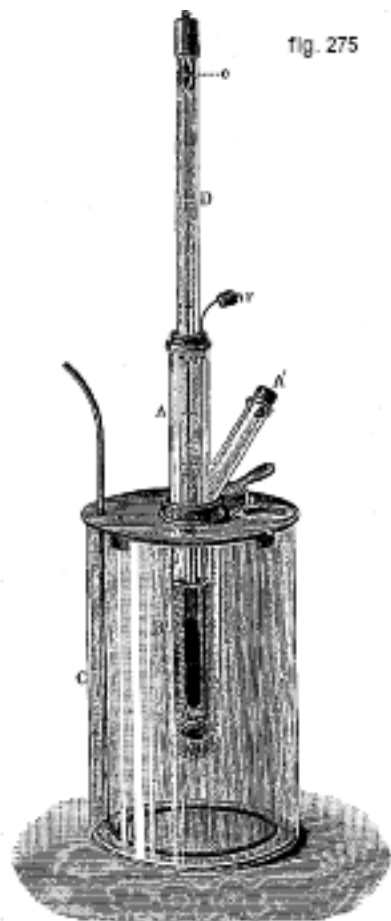


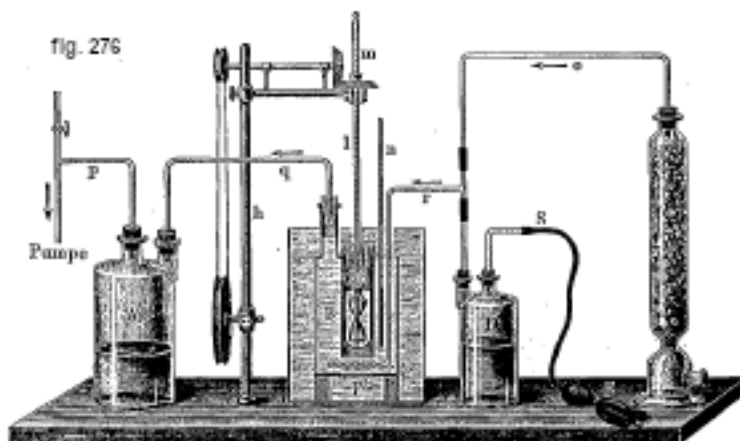
Figura 14.2:

recipiente da raffreddare C, che contiene la soluzione studiata;  $l$  è il termometro, al quale è fissato in basso un agitatore elicoidale, che riceve un movimento rotatorio per mezzo di una piccola turbina. Il vaso B è riempito di etere, costantemente attraversato da una corrente di aria secca prodotta dall'aspirazione di una pompa (vedi a sinistra della figura). L'aria raggiunge per *or* un tubo anulare avente numerosi piccoli fori; il vapore dell'etere si condensa in A. Quando la temperatura del bagno deve essere elevata, l'etere viene spinto indietro dal recipiente D in B,

per mezzo della siringa di gomma E. La temperatura del recipiente da raffreddare viene portata a  $0^\circ$ , al di sotto della temperatura di congelamento desiderata, che è approssimativamente nota mediante esperimenti preliminari più semplici, e si verifica un piccolo sotto raffreddamento della soluzione. Si aggiunge poi, nel recipiente da raffreddare, una piccola quantità di quella del solvente solido, in modo che il solvente sia parzialmente congelato, il termometro indicando per un tempo abbastanza lungo il valore esatto cercato per la temperatura di congelamento.

Chrouschtschoff (1902) ha modificato il dispositivo di Raoult sotto vari aspetti e in particolare ha sostituito il termometro a mercurio con un termometro elettrico al platino.

Le varie circostanze da prendere in considerazione, nelle misure crioscopiche, sono state discusse dapprima da Nernst e Abegg (1894), poi ancora in dettaglio da Abegg (18989); altri studi sono stati pubblicati anche da Meyer, Wildermann e Loomis.



Per le soluzioni molto diluite, Hausrath ha impiegato, secondo le indicazioni di Nernst, un metodo differenziale, che consiste nel raffreddare simultaneamente, nello stesso bagno, due vasi contenenti uno la soluzione, l'altro il solvente puro. Quando si arriva alla separazione del solvente solido nei due vasi, la differenza di temperatura, quindi l'abbassamento del punto di congelamento, viene misurata mediante una coppia termoelettrica.

Un metodo dovuto anche a Nernst, utilizzabile anche per soluzioni concentrate, è stato studiato da Roloff. Altre varianti sono state proposte da Prytz (1902) e Richards (1903).

Pfaundler e Schnegg (1875), Pictet (1894), Hillmayr (1898) e Knietzsch (1901) hanno trattato l'interessante questione del congelamento delle soluzioni acquose di acido solforico.

Stabiliamo ora teoricamente la relazione che esiste tra la composizione della soluzione e l'abbassamento  $\Delta t_1$  del punto di congelamento, nonché la relazione tra  $\Delta t_1$  e la pressione osmotica  $P$ . Tra le equazioni a cui siamo arrivati, si trova la formula fondamentale di van't Hoff, da lui dedotta dall'analisi di un ciclo; preferiamo ottenerla mediante la teoria generale di Planck esposta nel § 4.

Consideriamo un sistema formato da una soluzione, contenente  $n_1$  grammo-molecole di una qualsiasi sostanza in  $n_0$  grammo-molecole di solvente, e da un solvente solido; la temperatura  $T$  del sistema è la temperatura di congelamento della soluzione. Le concentrazioni sono

$$h_0 = \frac{n_0}{n_0+n_1} \quad h_1 = \frac{n_1}{n_0+n_1} \quad h_2 = 1$$

Una modifica possibile, per dati  $p$  e  $T$ , è il passaggio di una molecola di solvente solido nella soluzione; si ha, in questo caso,

$$\nu_0 = 1 \quad \nu_1 = 0 \quad \nu_2 = -1$$

Le equazioni (10) e (11) danno

$$\log h_0 = \frac{1}{H} (\varphi_0 - \varphi_2) = \log K (\rho, T) \quad (14.119)$$

ma si ha  $\log h_0 = -\log \left(1 + \frac{n_1}{n_0}\right) = -\frac{n_1}{n_0}$ , di modo che

$$\frac{n_1}{n_0} = \frac{1}{H} (\varphi_0 - \varphi_2) \quad (14.120)$$

dove  $\varphi_2, \varphi_0$  sono funzioni della pressione e della temperatura e si riferiscono al solvente solido e al solvente liquido, nel caso in cui sia presente la sostanza disciolta e dove quindi il sistema ha la temperatura  $T$ . Se  $n_1 = 0$ , la sostanza disciolta è carente e la temperatura è uguale alla temperatura di congelamento  $T_0$  del solvente puro; si ha allora, invece di  $\varphi_2 - \varphi_0$ , una grandezza che indicheremo con  $(\varphi_2 - \varphi_0)_0$ . Per  $T - T_0 = \Delta t_1$  piccolo, si ha

$$\varphi_2 - \varphi_0 = (\varphi_2 - \varphi_0)_0 + (T - T_0) \frac{\partial (\varphi_2 - \varphi_0)_0}{\partial t} \quad (14.121)$$

Dalla (73,a), si ha  $(\varphi_2 - \varphi_0)_0 = 0$ ; inoltre la (73) e la (17) danno

$$\frac{\partial (\varphi_2 - \varphi_0)_0}{\partial t} = -H \frac{\partial \log K(p, T_0)}{\partial t} = -\frac{Hq}{HT_0^2} = -\frac{q}{T_0^2}$$

dove  $q$  è la quantità di calore trasferita al sistema nella modifica considerata, espressa in unità meccaniche. Sia  $\rho_1$  il calore latente di fusione di 1 g di solvente, espresso in piccole calorie; si ha  $q = \frac{M\rho_1}{A}$ , dove  $M$  è il peso molecolare del solvente e  $A$  l'equivalente termico del lavoro. Le formule (73,b) e (73,a) ora danno

$$\varphi_2 - \varphi_0 = (T_0 - T) \frac{M\rho_1}{AT_0}$$

$$\frac{n_1}{n_0} = \frac{M\rho_1}{AHT_0^2} \Delta t_1$$

poiché  $T_0 - T = \Delta t_1$ ; si ha quindi

$$\Delta t_1 = \frac{AHT_0^2}{M\rho_1} \cdot \frac{n_1}{n_0} \quad (14.122)$$

Ponendo  $n_0 = \frac{G}{M}$  e  $n_1 = \frac{g}{m}$ , dove  $g$  e  $G$  sono rispettivamente il numero di grammi della sostanza disciolta e del solvente,  $m$  il peso molecolare della sostanza disciolta, si ottiene

$$\Delta t_1 = \frac{AHT_0^2 g}{mG\rho_1} = \frac{2gT_0^2}{mG\rho_1} \quad (14.123)$$

tenendo conto di  $AH = 2$ . Sia  $E_1$  l'abbassamento del punto di congelamento, quando 1 grammo-molecola di sostanza ( $g = m$ ) è disciolta in 100 g di solvente ( $G = 100$ ); si ha allora

$$E_1 = \frac{0,02T_0^2}{\rho_1} \quad (14.124)$$

$$\Delta t_1 = \frac{g}{m} E_1 \quad (14.125)$$

$$m = E_1 \frac{g}{\Delta t_1} \quad (14.126)$$

L'ultima formula può essere utilizzata per determinare il peso molecolare  $m$  della sostanza disciolta ( $g$  grammi in 100 g di solvente), mediante l'osservazione dell'abbassamento  $\Delta t_1$  del punto di congelamento della soluzione. Le formule (75) e (75,b) sono state date da van't Hoff; sono del tutto analoghe alle formule (62) e (63). La grandezza  $E_1$  è calcolata una volta per tutte; diamo alcuni esempi.



| Solvente      | $E_1$ | Solvente           | $E_1$ |
|---------------|-------|--------------------|-------|
| Benzene       | 53    | Naftalina          | 69, 4 |
| Acqua         | 18, 6 | Fenolo             | 76    |
| Acido formico | 28, 4 | Nitrobenzene       | 69, 5 |
| Acido acetico | 38, 8 | Bromuro di etilene | 119   |

Loonis ha determinato  $E_1$  per diverse soluzioni acquose e ha trovato, per la maggior parte,  $E_1 = 18, 6$ .

Le soluzioni di alcool metilico ( $E_1 = 18, 0$ ), di alcool etilico ( $E_1 = 18, 4$ ), di acetammide (18, 3) e di etere (15, 0) sono eccezioni. Roth (1908) ha trovato per le soluzioni acquose di sostanze non dissociate, non associate e non idratate,  $E_1 = 18, 58$ .

La formula (74) dà

$$\frac{n_1}{n_0} = \frac{M\rho_1\Delta t_1}{AHT_0^2} = \frac{M\rho_1\Delta t_1}{2T_0^2} = \frac{M}{100E_1}\Delta t_1 \quad (14.127)$$

Per le soluzioni acquose ( $M = 18$ ,  $E_1 = 18, 9$ ), si ha

$$\frac{n_1}{n_0} = \frac{\Delta t_1}{105} \quad (14.128)$$

Occupiamoci ora della relazione tra l'abbassamento  $\Delta t_1$  del punto di congelamento e la pressione osmotica. Dalla (66,b)

$$P = \frac{HTD}{M} \frac{n_1}{n_0} \quad (14.129)$$

Poiché la pressione  $P$  si riferisce a una soluzione diluita, il cui punto di congelamento  $T$  differisce poco da  $T_0$ , si può, nella (74) sostituire  $T_0$  con  $T$ . Le formule (74) e (78) danno, introducendo il volume specifico  $s$  del solvente ( $s = 1 : D$ ),

$$P = \frac{\rho_1}{ATs} \Delta t_1 \quad (14.130)$$

Ponendo  $1 : s = D = 1000D_0$  e  $A = 1/426$ , si ottiene  $P$  in chilogrammetri; dividendo inoltre il secondo membro per 10333, viene

$$P = \frac{41,1D_0\rho_1}{T} \Delta t \text{ atm} \quad (14.131)$$

*In questa formula,  $P$  è la pressione osmotica,  $D_0$  la densità del solvente rispetto all'acqua,  $\rho_1$  il calore latente di fusione di 1 g del solvente espresso in piccole calorie,  $T$  la temperatura di congelamento del solvente,  $\Delta t_1$  l'abbassamento del punto di congelamento della soluzione.*

Per le soluzioni acquose, si ha  $D_0 = 1$ ,  $\rho_1 = 79$ ,  $T = 273$  e

$$P = 12,07\Delta t_1 \text{ atm} \quad (14.132)$$

Le formule (79), (80), (81) sono del tutto analoghe alle formule (67,b), (67,c) e (67,e), relative all'innalzamento  $\Delta t$  del punto di ebollizione. Le formule (67) e (79) danno

$$\Delta t_1 = \frac{2T^2}{M\rho_1} \cdot \frac{p - p'}{p} \quad (14.133)$$

Questa formula esprime la dipendenza, che esiste tra l'abbassamento  $p - p'$  della tensione di vapore e l'abbassamento  $\Delta t_1$  del punto di congelamento  $T$  di un liquido, il cui peso molecolare e calore latente di fusione sono rispettivamente  $M$  e  $\rho_1$ , quando una qualsiasi sostanza è disciolta in questo liquido;  $p, p'$  si riferiscono entrambi alla temperatura  $T$ . Lengfeld (1901) ha dato un'altra dimostrazione della formula precedente.

Per le soluzioni acquose ( $T = 273$ ,  $M = 18$ ,  $\rho_1 = 79$ ), si ha

$$\Delta t_1 = 105 \frac{p - p'}{p} \quad (14.134)$$

si ottiene lo stesso risultato, combinando la (81) con la (67,d), dove si deve porre  $T = 273$ ; vi è pure un completo accordo con la combinazione delle formule (65) e (77).

Le formule di van't Hoff sono state sottoposte a verifica sperimentale, in particolare per i non-elettroliti, dallo stesso van't Hoff e poi da Eykmann, Raoult, Beckmann, Ramsay, Ponsot, Abegg, Jones, Loomis, Wildermann, Battelli e Stefanini, Bodländer, Auvers e Orton, Pickering, Hausrath, Chrouschtschoff, Roth e molti altri.

Non indicheremo i risultati delle misure effettuate da questi autori; concordano in modo molto soddisfacente con le formule di van't Hoff.

Le soluzioni acquose di elettroliti danno luogo, com'era prevedibile, a variazioni notevoli. L'abbassamento  $\Delta t_1$ , è quindi  $i$  volte maggiore di quanto dovrebbe essere secondo la formula di van't Hoff. Arrhenius ha mostrato come  $i$  può essere determinato misurando la conducibilità elettrica della soluzione. La quantità  $i$ , determinata in questo modo e con l'ausilio delle osservazioni dell'abbassamento del punto di congelamento (rapporto tra  $\Delta t_1$  osservato e  $\Delta t_1$  calcolato), ha mostrato un ottimo accordo. Le misure di Meyer-Wildermann hanno dato lo stesso accordo.

In tempi recenti, le soluzioni elettrolitiche sono state studiate in particolare da Mc Gregor, Jones e Getman, Jahn, ecc.

Osaka (1903) ha studiato soluzioni di diverse sostanze (miscela); ha trovato che l'abbassamento  $\Delta t_1$  della miscela è quasi uguale alla somma degli abbassamenti relativi a ciascuna delle parti costituenti.

Tammann (1889), Heycock e Neville (1889-1890) e altri ancora hanno determinato l'abbassamento del punto di congelamento delle soluzioni di metalli in Hg ( $E_1 = 388$ ), Na ( $E_1 = 360$ ) e Sn ( $E_1 = 408$ ).

I metalli disciolti in Hg e Sn sembrano trovarsi sotto forma di molecole monoatomiche; nel Na, invece, la struttura delle molecole dei metalli disciolti è più complessa e contengono probabilmente quattro atomi (gli  $E_1$  osservati sono di 100 e meno).

Le formule sopra stabilite si applicano tanto poco alle soluzioni concentrate quanto le leggi di Boyle e Gay-Lussac ai gas vicini al punto di liquefazione. Bredig e Noyes hanno esteso la teoria delle soluzioni, partendo da l'ipotesi che la pressione osmotica, il volume e la temperatura della soluzione siano legati da un'equazione identica a quella di Van der Waals. Ewan (1899) e Wind (1901) hanno condotto ricerche allo stesso modo. Negli ultimi anni sono stati pubblicati molti studi sperimentali e teorici su soluzioni non diluite e su soluzioni sature. Citeremo il lavoro di Coppet (1904), Jokes (1906), Berkeley (1907), Callendar (1908), Porter (1908), Sackur (1910). Le ricerche di questi studiosi non possono entrare nel quadro del nostro lavoro. Jahn ha introdotto nel 1902 una teoria più generale delle soluzioni diluite applicandola a vari fenomeni, in particolare al congelamento delle soluzioni. La formula ottenuta da Jahn per  $\Delta t_1$  è stata verificata da Roth (1903) e poi dallo stesso Jahn (1904) su varie soluzioni concentrate.

### 13. L'interpretazione meccanica delle leggi di spostamento di equilibrio<sup>1</sup>

Ritorniamo, per concludere questo capitolo, alle leggi dello spostamento dell'equilibrio, specificando più completamente il significato di queste leggi mediante analogie meccaniche. Mostriamo, in particolare, che le difficoltà che si possono incontrare nell'applicazione del principio di Le Chatelier-Braun riguardano soprattutto la necessità di operare una corretta distinzione tra i fattori di intensità ed estensione, introdotti in Termodinamica da Helm e Ostwald. Questa

---

<sup>1</sup>Questo paragrafo è stato aggiunto all'edizione francese, (nota del Traduttore).

distinzione, che F. Braun non ha fatto nella sua dimostrazione teorica, rende quest'ultima inaccettabile, secondo P. Ehrenfest (1909).

L'esempio meccanico più semplice che si possa fare di un'applicazione del principio di Le Chatelier-Braun è dovuto a C. Raveau (1909). Consideriamo un filo estensibile fissato in due punti A e B, il quale è sottoposto in un terzo punto C, posto oltre B, a una trazione. Si rilascia poi il punto B. Se si vuole lasciare ad AC la stessa lunghezza totale, bisogna diminuire la trazione esercitata sul filo. Se, al contrario, si lascia costante questa trazione, il filo subisce un nuovo allungamento. Il fattore di intensità qui è la trazione, il fattore di estensione è l'allungamento; i fattori di intensità, nei due casi considerati, soddisfano la legge di opposizione di Le Chatelier; i fattori di estensione obbediscono a una legge opposta. P. Ehrenfest (1909) ha indicato, contemporaneamente a C. Raveau, un'analogia meccanica quasi identica. Si consideri un'asta meccanica a sezione finita; una delle sezioni terminali è fissa, l'altra è soggetta a una forza di trazione. La superficie laterale dell'asta è inizialmente fissa, vale a dire che lo spostamento di qualsiasi punto di questa superficie è nullo. Poi la si rilascia, in modo che sia la forza in qualsiasi punto della superficie laterale che diventa nullo. Se si vuole lasciare all'asta la stessa lunghezza totale, bisogna ridurre la trazione esercitata sulla sezione terminale. Se invece si lascia questa trazione costante, l'asta subisce un nuovo allungamento. I fattori di intensità sono qui gli sforzi, i fattori di estensione gli spostamenti.

La soluzione rigorosa del problema di P. Ehrenfest non è nota, allo stato attuale della teoria dell'elasticità, ma qui c'è un'analogia meccanica ancora più istruttiva, che è molto facilmente accessibile al calcolo. Come abbiamo detto (Cap. VIII, § 21), Boltzmann ha indicato il regolatore di Watt come un'ottima illustrazione dei principi della Termodinamica. Questo noto dispositivo fornisce, in particolare, una completa analogia meccanica delle leggi dello spostamento all'equilibrio. Sia  $\omega$  la velocità angolare del regolatore,  $l$  la spaziatura delle sfere;  $A$  essendo un fattore costante, l'energia cinetica del sistema è

$$T = \frac{A}{2} l^2 \omega^2 \quad (14.135)$$

essendo il momento della quantità di moto

$$p = AP\omega$$

si può scrivere anche

$$T = \frac{1}{2A} \frac{p^2}{l^2} \quad (14.136)$$

La forza apparente che si chiama forza centrifuga e che tende ad allontanare le due sfere è

$$P = Al\omega^2 = \frac{1}{A} \frac{p^2}{l^2}$$

Quando esiste una coppia esterna che mantiene costante la velocità  $\omega$ , la forza centrifuga tende ad aumentare  $T$ , secondo la (84); in questo caso è necessario spendere del lavoro, che si ricava dalla coppia esterna. Quando non c'è coppia esterna, cioè quando non si ha lavoro esterno, la quantità di moto  $p$  è costante e la forza centrifuga tende a diminuire  $T$ , perché, nell'equazione (85),  $l$  è nel denominatore. La velocità  $\omega$  e l'energia cinetica (analogia alla temperatura) sono qui i fattori di estensione; il momento della quantità di moto  $p$  è il lavoro esterno (analogia alla quantità di calore) sono i fattori di intensità.

Otteniamo un'analogia meccanica in cui ci sono quattro parametri, velocità angolare, quantità di moto, energia cinetica, lavoro esterno. Il confronto è immediato con lo stato di un gas, anch'esso caratterizzato da quattro parametri, il volume  $v$ , la pressione  $p$ , la temperatura  $T$  e l'entropia  $S$ . In quest'ultimo caso si riassumono le leggi dello spostamento dell'equilibrio nella tabella seguente:

| Variazione data | Disuguaglianza            |
|-----------------|---------------------------|
| $\delta v$      | $\delta_T p < \delta_s p$ |
| $\delta p$      | $\delta_T v > \delta_s v$ |
| $\delta T$      | $\delta_v S < \delta_p S$ |
| $\delta S$      | $\delta_v T > \delta_p T$ |

e, da quanto detto, li si ritrova tutti nel regolatore di Watt.

Possiamo generalizzare le analogie meccaniche appena indicate, nel modo seguente dovuto a H. Poincaré.

Consideriamo un sistema, la cui posizione è definita da un certo numero di coordinate generalizzate  $q_1, q_2, \dots, q_k$ . Siano, nella notazione newtoniana che adotteremo per abbreviare la scrittura,  $\dot{q}_1, \dot{q}_2, \dots, \dot{q}_k$  le derivate rispetto al tempo delle coordinate generalizzate, che chiameremo velocità generalizzate. Indichiamo l'energia cinetica del sistema con  $T$  e con  $\delta Q = \sum P_\alpha \delta q_\alpha$  il lavoro virtuale delle forze esterne al sistema, per variazioni virtuali  $\delta q_\alpha$  delle coordinate  $q_\alpha$ . Le equazioni di Lagrange si scrivono, in assenza di forze interne

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{\partial T}{\partial \dot{q}_\alpha} \right) - \frac{\partial T}{\partial q_\alpha} = P_\alpha \quad (\alpha = 1, 2, \dots, k) \quad (14.137)$$

Come Helmholtz, nella sua teoria dei sistemi monociclici, distingueremo due tipi di coordinate  $q_\alpha$ , le coordinate  $q_a$  che variano lentamente e le coordinate  $q_b$  che variano rapidamente. Supponiamo che  $T$  non dipenda dalle  $q_b$ , ma solo dalle loro derivate  $\dot{q}_b$ , essendo le velocità  $\dot{q}_b$  molto maggiori delle velocità  $\dot{q}_a$ ;  $T$  dipenderà allora dalle  $q_a$  e dalle  $\dot{q}_a, \dot{q}_b$ , e sarà una funzione omogenea di secondo grado rispetto a queste ultime velocità. Le equazioni di Lagrange si riducono quindi, rispetto alle  $q_b$ , a

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{\partial T}{\partial \dot{q}_\alpha} \right) = P_b \quad (14.138)$$

essendo le quantità di moto generalizzate del sistema  $p_\alpha = \frac{\partial T}{\partial \dot{q}_\alpha}$ , l'equazione (87) si può scrivere

$$\frac{dp_b}{dt} = P_b$$

Ciò posto, distinguiamo due casi.

1. Le  $P_b$  sono nulle; si ha

$$p_b = \text{cost} \quad (14.139)$$

di conseguenza, quando non c'è forza esterna tendente a far variare la velocità  $\dot{q}_b$ , la corrispondente quantità di moto è costante. Supponiamo ora che le forze esterne  $P_a$  siano scelte in modo da mantenere costanti le coordinate  $q_a$ . Le velocità  $\dot{q}_\alpha$  sono allora nulle; i primi membri delle equazioni (88) dipendono dalle  $\dot{q}_b$  dalle  $q_a$  che sono costanti e dalle  $\dot{q}_a$  che sono nulle: queste equazioni (88), il cui numero è uguale a quello delle  $\dot{q}_b$ , mostrano quindi che le velocità  $\dot{q}_b$  sono costanti. Il sistema si trova quindi in una sorta di stato stazionario di moto, cioè di equilibrio apparente, e le  $P_a$  fanno conoscere le forze esterne che si devono applicare al sistema per mantenere questo equilibrio apparente. Siccome  $\frac{\partial T}{\partial \dot{q}_a}$  dipende solo dalle  $q_a, \dot{q}_a, \dot{q}_b$  che sono nulle o costanti, questa quantità è pure costante, di modo che  $\frac{d}{dt} \left( \frac{\partial T}{\partial \dot{q}_a} \right) = 0$ ; l'equazione di Lagrange relativa alle  $q_a$  si riduce pertanto a

$$-\frac{\partial T}{\partial q_a} = P_a \quad (14.140)$$

Essendo le  $\dot{q}_a$  nulle,  $T$  dipende solo dalle  $q_a, \dot{q}_b$ ; siccome è una funzione omogenea di secondo grado rispetto alle  $\dot{q}_b$ , si ha

$$2T = \sum \dot{q}_b \frac{\partial T}{\partial \dot{q}_b} = \sum p_b \dot{q}_b$$

Esprimiamo  $T$  in funzione delle  $q_a$  e della  $p_a$  e siano  $\left[\frac{\partial T}{\partial q_a}\right], \left[\frac{\partial T}{\partial p_b}\right]$  le derivate rispetto alle nuove variabili; si avrà allora

$$\begin{cases} dT &= \sum \frac{\partial T}{\partial q_a} dq_a + \sum \frac{\partial T}{\partial \dot{q}_b} d\dot{q}_b = \sum \frac{\partial T}{\partial q_a} dq_a + \sum p_b d\dot{q}_b \\ dT &= \sum \left[\frac{\partial T}{\partial q_a}\right] dq_a + \sum \left[\frac{\partial T}{\partial p_b}\right] dp_b \\ 2dT &= \sum p_b d\dot{q}_b + \sum \dot{q}_b dp_b \end{cases} \quad (14.141)$$

Il confronto tra la prima e l'ultima equazione (90) dà

$$dT = \sum \dot{q}_b dp_b - \sum \frac{\partial T}{\partial q_a} dq_a$$

Il confronto tra questa equazione e la seconda delle (90) dà

$$\dot{q}_b = \left[\frac{\partial T}{\partial p_b}\right] \left[\frac{\partial T}{\partial q_a}\right] = -\frac{\partial T}{\partial q_a}$$

di modo che la (89) diviene

$$\left[\frac{\partial T}{\partial q_a}\right] = P_a \quad (14.142)$$

Queste equazioni sono vere, quando si suppongono le  $q_a$  e  $\dot{q}_a$  costanti; ma esse lo sono ancora approssimativamente, se si suppone che le  $q_a$  varino in modo eccessivamente lento. Allora, le  $q_b$  variano in un modo eccessivamente lento, ma varieranno, mentre le  $p_b$  saranno rigorosamente costanti, essendo le  $P_b$  nulle.

2. Le  $P_b$  non sono nulle. Supponiamo che abbiano valori tale che le  $\dot{q}_b$  rimangano rigorosamente costanti, mentre le  $p_b$  e le  $q_a$  varieranno in modo eccessivamente lento. Convien, in questo caso, prendere come variabili, non più le  $p_b$  e le  $q_a$ , ma le  $\dot{q}_b$  e le  $q_a$  e di ritornare all'equazione (89).

In questo stato di moto stazionario o quasi stazionario, cioè in questo stato di equilibrio apparente, il sistema sembra soggetto a certe forze apparenti, uguali e contrarie alle forze esterne che si è obbligati ad applicare per mantenere l'equilibrio.

Quando si assegnano alle  $q_a$  degli incrementi virtuali  $\delta q_a$ , il lavoro virtuale delle forze esterne è  $\sum P_a \delta q_a$ ; il lavoro virtuale delle forze apparenti che le equilibrano è pertanto  $-\sum P_a \delta q_a$ .

Basta ora fare le seguenti osservazioni, per completare l'analogia meccanica delle leggi dello spostamento dell'equilibrio termodinamico.

Se le quantità di moto  $p_b$  sono ora costanti, la (91) ci dà per il lavoro virtuale delle forze apparenti

$$-\sum \left[\frac{\partial T}{\partial q_a}\right] \delta q_a = -\delta T$$

Ciò significa che queste forze apparenti tendono a diminuire l'energia  $T$  del sistema, come nel regolatore di Watt.

Al contrario, se le velocità  $\dot{q}_b$  sono mantenute costanti, la (89) ci dà per questo lavoro virtuale

$$\sum \frac{\partial T}{\partial q_a} \delta q_a = \delta T$$

Ciò significa che le forze apparenti tendono ad aumentare l'energia  $T$  del sistema; ma, per mantenere le  $\dot{q}_b$  costanti, serve che le  $P_b$  non siano nulle, cioè bisogna far intervenire una forza esterna, ciò che comporta una spesa di lavoro.