Temperatura	Etere solforico	Cloroformio	Idruro d'amile
0°	0,000207	0,000101	0,000229
20	0,000258	0,000128	0,000318
40	0,000316	0,000162	0,000416
60	0,000407	0,000204	0,000486
80	0,000517		0,000610
100	0,000632		0,000714

Dalla disamina delle superiori tabelle si rileva che la dilatazione dei liquidi cimentati aumenta moltissimo con la temperatura, specialmente quando si oltrepassa quella di ebollizione sotto la pressione normale, conformemente ai risultati delle esperienze di Drion, Hirn e Avenarius. Si ha pure che per una stessa temperatura t la dilatazione da 0° a t diminuisce con il crescere della pressione, e tale diminuzione è specialmente per l'etere sensibilmente proporzionale alla pressione.

SULLA RELAZIONE TEORETICA TROVATA DAL *DUPRÉ* FRA IL VOLUME, LA TEMPERATURA ED I COEFFICIENTI DI DILATAZIONE E DI COMPRESSIBILITÀ DEI CORPI; NOTA DEL DOTT. GIOVAN PIETRO GRIMALDI.

Il Dupré nella sua teoria meccanica del calore (Parigi 69, pag. 144) stabilisce le seguenti equazioni

$$A = 10333 (274 + t) \frac{\alpha}{\beta} \quad \text{ed} \quad A = \alpha \Delta^2$$

che si possono assai facilmente ridurre all'altra:

$$(1) \quad K = \frac{T \alpha V^2}{\beta}$$

nella quale T è la temperatura assoluta, V il volume del liquido a T ed alla pressione p (quando il volume di esso a 0° è eguale ad 1) α il coefficiente vero di dilatazione alla pressione p , β il

coefficiente di compressibilità a T e K una costante che dipende soltanto dalla natura del corpo.

Io avevo già visto che sostituendo nella (1) i valori di α, β, V determinati sperimentalmente per l'etere solforico alle diverse temperature, si avevano dei valori di K non costanti, ma crescenti con l'aumentare della temperatura. Simile risultato si è pure avuto calcolando nello stesso modo i valori di K per l'idruro d'amile, anzi in questo caso l'aumento di essi con la temperatura è assai più rapido ¹⁾.

Dietro questi risultamenti ho voluto rivedere i calcoli dei quali Dupré si serve per stabilire la sua equazione ed ho trovato che, come ora mostrerò, egli trascura un termine, il quale se trascurabile nella maggior parte dei casi, specialmente quando si tratta di solidi o di liquidi poco dilatabili, nel caso invece di liquidi molto dilatabili, come quelli da noi studiati, può avere notevole influenza.

Il Dupré partendo dal teorema di Carnot ricava la seguente equazione.

$$(2) \quad A = T \frac{dp}{dt}$$

dove T è la temperatura assoluta, p la pressione alla quale è sottoposto il corpo quando il suo volume specifico è v e la temperatura centigrada t , A è la quantità ch'egli chiama *attrazione al contatto*, cioè l'attrazione che esercitano l'una sull'altra le parti del corpo situate dai due lati di una medesima sezione piana, e che noi, limitandoci allo studio dei liquidi chiameremo più propriamente pressione interna, risultante dalle attrazioni molecolari.

Nello stabilire tale equazione si ammette che il lavoro esterno sia trascurabile rispetto al lavoro interno, ciò che nel caso dei liquidi o dei solidi si è autorizzati a fare ²⁾.

1) Nello stesso modo si comportano la benzina e gli alcool propilico ed isobutilico, come si può ricavare dai risultati sperimentali del Pagliani (*R. Accad. dei Lincei*, serie 3, vol. XIX).

2) La (2) può dimostrarsi, come ha fatto vedere Heen (*Bull. de l'Acad. Royale de Belgique*, 3 série, tome IX, 1885), nel modo seguente. La Termodinamica ci fornisce l'equazione

$$(3) \quad C_p - C_v = \frac{1}{E} T \frac{dv}{dt} \frac{dp}{dt}$$

D'altra parte poichè quando si riscalda un corpo, per vincere le attrazioni moleco-

Inoltre dalla $f(p, v, t) = 0$ si ricava come è noto

$$(5) \quad \frac{dp}{dt} = \frac{\frac{dv}{dt}}{\frac{dv}{dp}}$$

e chiamando α il coefficiente di dilatazione vero alla pressione p , β il coefficiente di compressibilità a t e v_0 il volume del corpo a 0° si ha per definizione

$$(5') \quad \alpha = \frac{1}{v_0} \frac{dv}{dt}$$

$$(5'') \quad \beta = \frac{1}{v} \frac{dv}{dp}$$

e quindi

$$(6) \quad \frac{dp}{dt} = \frac{v_0}{v} \frac{\alpha}{\beta} = \frac{\alpha}{\beta + \Delta \beta}$$

chiamando Δ la dilatazione dell'unità di volume da 0° a t .

Il Dupré trascura il termine $\Delta \beta$ del denominatore della (6) e sostituisce nella (2) il valore approssimato

$$(6') \quad \frac{dp}{dt} = \frac{\alpha}{\beta}$$

Tale semplificazione non si è autorizzati a fare nel nostro caso, Δ essendo considerevole.

Sostituendo invece nella (2) il valore di $\frac{dp}{dt}$ dato dalla (6) si ha

$$(7) \quad A = T \frac{\alpha}{\beta} \frac{v_0}{v}$$

la quale relazione ci permette di poter calcolare A alle diverse temperature e pressioni con maggiore esattezza.

Passiamo ora a ricercare la legge secondo la quale A varia al variare il volume di uno stesso liquido.

Iari si impiega, nel caso in cui il lavoro esterno è trascurabile, una quantità di calore eguale alla differenza dei calori specifici a pressione ed a volume costante si ha

$$(4) \quad C_p - C_v = \frac{1}{E} \frac{dv}{dt} A$$

Eguagliando fra di loro la (3) o la (4) si ottiene la (2).

Consideriamo perciò uno strato delle sue molecole, attirato da uno strato sottostante secondo una funzione qualunque della distanza. Se la densità del corpo cresce, poichè tale aumento di densità, o di numero di molecole avviene egualmente nei due strati e le molecole per il loro grandissimo numero occupano tutte le posizioni possibili, è facile comprendere che la pressione interna dovrà essere proporzionale al quadrato della densità del liquido e perciò inversamente proporzionale al quadrato del volume.

Si avrà quindi

$$(8) \quad A = \frac{m}{V^2}$$

dove m è una costante.

Chiamando K il valore di A quando $t = 0$ e quindi $V = V_0$, si avrà

$$(8') \quad A = K \frac{V_0^2}{V^2}$$

Eguagliando i valori di A ricavati dalla (7) e dalla (8') si ha

$$(9) \quad K = \frac{T\alpha V}{\beta V_0} = \frac{T\alpha}{\beta} (1 + \Delta)$$

e facendo $V_0 = 1$ avremo

$$(10) \quad K = \frac{T\alpha V}{\beta}$$

che è una equazione più approssimata di quella del Dupré ¹⁾.

Esaminiamo ora come la (10) si comporta quando viene paragonata ai fatti sperimentali.

Nelle seguenti tavole sono riportati i valori di $\frac{K}{100}$ ottenuti

1) Faremo qui osservare che sostituendo nella verifica sperimentale della (1) $\alpha = \frac{1}{V} \frac{dV}{dt}$ invece del coefficiente di dilatazione $\frac{1}{V_0} \frac{dV}{dt}$ essa ci dà valori numerici eguali a quelli che si hanno dalla (10). Il Dupré è molto oscuro su questo riguardo, probabilmente perchè egli si occupa soltanto di determinare i valori numerici dell'attrazione al contatto per alcuni solidi ed alcuni liquidi alla temperatura ordinaria, nel quale caso i valori dati dalla (1) coincidono sensibilmente con quelli dati dalla (10).

per l'etere solforico e l'idruro d'amile, sostituendo nella (10) i valori numerici di T , α , V , β alle diverse temperature e pressioni.

Etere solforico

Idruro d'amile

Temperatura	Valori di K e differenze						Temperatura	Valori di K e differenze			
	Pressione 9 ^m	Differenza dalla media	Pressione 17 ^m	Differenza dalla media	Pressione 25 ^m	Differenza dalla media		Pressione 12 ^m	Differenza dalla media	Pressione 22 ^m	Differenza dalla media
0°	20,1	+0,7	19,5	+0,6	19,1	+0,6	0°	18,3	+1,4	17,5	+0,9
20	18,7	-0,7	18,7	-0,2	18,3	-0,2	20	15,7	-1,2	15,3	-1,3
40	19,2	-0,2	18,8	-0,1	18,4	-0,1	40	15,1	-1,7	14,6	-2,0
60	19,4	+0,0	18,8	-0,1	18,3	-0,2	60	16,5	-0,4	16,3	-0,3
80	19,1	-0,3	18,6	-0,3	18,1	-0,4	80	17,0	+0,1	16,4	-0,2
100	19,8	+0,4	19,2	+0,3	18,8	+0,3	100	18,9	+2,0	18,2	+1,6
Media	19,4		18,9		18,5		Media	16,9		16,6	

Come si vede, i valori di K nelle superiori tavole non sono perfettamente costanti.

Bisogna però osservare su questo riguardo:

1° Che le differenze dei diversi valori di K dalla media si alternano in modo irregolare e che le maggiori differenze si hanno a 0° ed a 100° alle quali temperature estreme la determinazione del valore di α è meno sicura.

2° Che un piccolo errore nella dilatazione può influire notevolmente sulla determinazione di α e che β viene determinato per differenza delle dilatazioni, quantità molto grandi relativamente ad esso.

Queste piccole cause di errore hanno grande influenza sulla determinazione dei diversi valori di K. Si potrebbero quindi attribuire le differenze fra essi agli errori inevitabili di osservazione ed ammettere che la (10) sia verificata per l'etere solforico e l'idruro d'amile.

Ciò non avviene per il cloroformio. Nella seguente tabella sono esposti i valori di K calcolati con la (10) nel modo anzidetto

Tempera- tura	Valori di K alla pressione di	
	1 ^m	15 ^m , 50
0°	32,9	32,1
20	30,4	29,9
40	28,6	27,9
60	27,3	26,1

Si vede nettamente che i valori di K in questo caso decre-
scono con la temperatura. La equazione (10) non è dunque ap-
plicabile al cloroformio.

Passiamo ora ad esaminare a che cosa possa attribuirsi que-
sto comportamento del cloroformio diverso da quello degli altri
due liquidi. Faremo anzitutto osservare che nello stabilire la (8)
si è ammesso implicitamente che la pressione interna sia indi-
pendente dalla temperatura e dipendente solo dal volume, e che
la (8) è l'identica relazione adoperata dal Van der Waals quando
stabilisce la sua equazione generale dell'isoterma.

Come è noto Clausius ¹⁾ ha fatto rilevare che l'equazione di
Van der Waals dà dei risultati approssimati nella maggior parte
dei casi ma non esatti nell'intutto, specialmente alle basse tem-
perature quando, cioè, i gas si avvicinano allo stato liquido.
Per spiegare tali differenze Clausius fa osservare che la pres-
sione interna oltrechè dal volume, debba dipendere anche dalla
temperatura, e che debba crescere quando questa diminuisce. È
difatti probabile che, specialmente a basse temperature, due o
più molecole si uniscano temporaneamente fino a che per nuovi
urti tornino a separarsi. Per tener conto di questa influenza della
temperatura, Clausius sostituisce, nella sua equazione dell'iso-
terma, al termine $\frac{m}{v^2}$ stabilito dal Van der Waals il termine

$$\frac{m'}{T(v+c)^2}$$

dove T è la temperatura assoluta e v una nuova costante.

Un fatto simile è assai probabile avvenga nel nostro caso.
È possibile che riscaldando il liquido un numero più o meno

1) *Ann. der Physik und Chemie*, t. IX, 1880.

grande di molecole si disgreghino in altre meno complicate, subendo così la dissociazione fisica ¹⁾.

In tal caso, restando il volume invariato, A non può rimanere costante col variare della temperatura, ma andrà decrescendo al crescere di essa. In generale noi potremo adunque, ammettendo la dissociazione fisica del liquido, sostituire alla (8) la equazione seguente

$$(8') \quad A = \frac{C}{V^2(1 + \mu)}$$

dove μ è una funzione di t crescente al crescere della variabile. Per determinare tale funzione non si hanno ora dati sufficienti.

Abbiamo in tal caso chiamando μ_0 e K' i valori particolari di μ ed A quando $t = 0$

$$(8'') \quad A = K' \frac{V_0^2}{V^2} \frac{1 + \mu_0}{1 + \mu}$$

E sostituendo il valore di A dato dalla (8'') nella (7) avremo

$$(11) \quad K' = \frac{T \alpha V (1 + \mu)}{\beta V_0 (1 + \mu_0)}$$

la quale ci dimostra, poichè $\frac{1 + \mu}{1 + \mu_0}$ cresce con t , che se K' resta costante nella (11), K nella (9) deve andare decrescendo con l'aumentare della temperatura precisamente come avviene per il cloroformio e come avverrebbe evidentemente per le sostanze che, secondo le esperienze del Pagliani, soddisfano alla (1) (toluene, xilene, cimene).

Riassumendo possiamo concludere:

a) L'equazione del Dupré deve venire trasformata nella

1) Nel suo saggio di teoria dei liquidi Heon (*Annales de Chimie et de Physique*, serie 6. t. V, 1865) distingue le molecole in gasogeniche e liquidogeniche; le prime sarebbero le molecole che costituiscono i gas ed i vapori, le seconde quelle più complesse che costituiscono i liquidi: secondo l'autore le molecole liquidogeniche non sarebbero formate dalla semplice sovrapposizione delle molecole gasogeniche, ma bensì dall'unione di un numero più o meno grande di esse, saldate così intimamente fra di loro da formare realmente molecole di un nuovo ordine. La dissociazione fisica, che Heon chiama anche depolimerizzazione, sarebbe prodotta dalla rottura di alcune delle molecole liquidogeniche, sia completa in molecole gasogeniche, sia incompleta formando molecole liquidogeniche meno complicate.

(10) perchè dia valori della pressione interna più approssimati e più conformi ai risultamenti sperimentali.

b) L'equazione così trasformata è soddisfatta per alcuni liquidi; per altri da valori della costante decrescenti con la temperatura. Queste divergenze possono probabilmente esser prodotte dalla dissociazione fisica che subiscono alcuni liquidi quando se ne aumenta la temperatura.

SOPRA LA VERIFICAZIONE SPERIMENTALE DI ALCUNE EQUAZIONI TEORETICHE STABILITE DA *HEEN* NELLA SUA TEORIA DEI LIQUIDI;
NOTA DEL DOTT. GIOVAN PIETRO GRIMALDI.

Nel suo saggio di teoria dei liquidi Heen ¹⁾ ammette le due seguenti ipotesi:

I) Quando per effetto del calore si dilata un liquido, ad eguali aumenti di temperatura, corrispondono eguali lavori di dilatazione.

II) Le molecole dei liquidi si attirano reciprocamente in ragione inversa della n^{ma} potenza della distanza.

Paragonando poi i risultati delle sue deduzioni teoretiche con le esperienze egli trova $n = 7$; per semplicità di calcolo egli pone $m = \frac{n}{3}$ quindi $m = \frac{7}{3}$.

Dalle superiori ipotesi egli ricava analiticamente le due seguenti equazioni:

$$(1) \quad \frac{\beta_t}{\beta_0} = \frac{T_t}{T_0} V^{2m-1} = \frac{T_t}{T_0} V^{3,666}$$

$$(2) \quad \frac{dV}{dt} = \alpha_0 V^m = \alpha_0 V^{2,333}$$

β_t , β_0 sono i coefficienti di compressibilità, T_t , T_0 le temperature assolute a t ed a 0° , V il volume a t , quando $V_0 = 1$, ed α_0 il coefficiente vero di dilatazione a 0° .

1) *Annales de Chimie et de Physique*, série 6. tomo V, 1885; *Bull. de l'Acad. Royale de Belgique*, série 3, tomo IX, 1885.