SUL CALORE SPECIFICO DEI LIQUIDI A PRESSIONE COSTANTE SOTTO VARIE PRESSIONI.

Nota preliminare del Prof. S. LUSSANA.

La ricerca del calore specifico a pressione costante e sotto varie pressioni presenta un notevole interesse per l'esame di molte relazioni di termodinamica, come pure per lo studio di varie proprietà che si connettono intimamente con la struttura della materia.

Per quanto abbia attentamente studiato la letteratura in proposito, non trovai alcun lavoro sperimentale che si occupasse di questo problema. Solo mi fu dato di leggere un lavoro del Tammann ¹⁾ nel quale partendo dalla nota relazione

$$\frac{d c_p}{d p} = - \frac{T}{J} \left(\frac{d^2 v}{d T^2} \right)_p$$

questo autore calcola a varie temperature la variazione di c_p per l'acqua facendo uso delle isobare dedotte dai lavori dell'Amagat.

In seguito il Dalton ²⁾ partendo dalle relazioni

$$c_p - c_v = - \frac{T \left(\frac{d p}{d T} \right)_v^2}{\left(\frac{d p}{d v} \right)_T}$$

$$\frac{c_p}{c_v} = \frac{S^2}{V^2 \left(\frac{d p}{d v} \right)_T}$$

$$c_v = \frac{T \left(\frac{d p}{d T} \right)_v^2}{\left(\frac{d p}{d v} \right)_T - \left(\frac{d p}{d v} \right)_\eta}$$

1) G. Tammann — Ueber die spezifischen Wärmen der Lösungen (Zeit. f. Phys. Chem. 18. 625. 1895).

2) John P. Dalton — On the Variation of Specific Heats with Temperature and Density (Phyl. Mag. (6) 13. 525. 1907).

dove S indica la velocità di propagazione del suono nel vapore, e facendo uso delle determinazioni di Ramsay e Joung sull'etere, calcola i detti valori giungendo a qualche conclusione.

Il calcolo della variazione di c_p con la pressione potrebbe anche essere tentato, come lo fa notare il Weinstein ¹⁾, partendo dalle equazioni di stato del van der Waals o del Clausius, oppure secondo qualche altra trasformazione delle note formole di termodinamica; ma mi sembrò di particolare interesse affrontare il problema della determinazione diretta dei valori di c_p in funzione della pressione.

Dopo molti e laboriosi tentativi, mi riuscì di studiare alcuni liquidi sotto questo punto di vista con un procedimento che mi riservo di descrivere minutamente in seguito, e che schematicamente può essere rappresentato da un rettangolo a cui sta aggiunto una L ( ). Il gambo della L contiene un manometro; i due vertici superiori del rettangolo sono costituiti da blocchi di ferro contenuti rispettivamente in un calorimetro ed in una caldaia: mentre il lato a destra del rettangolo è formato da due corpi di pompa nei quali un doppio stantuffo convenientemente manovrato fa passare alternativamente il liquido in esame dall'uno all'altro dei due blocchi.

Con questo apparecchio, usando di tutte le precauzioni del caso e tenendo conto di tutte le correzioni richieste, studiai fino ad ora il calore specifico medio a pressione costante

del Mercurio		fra 20° e 100° di temp. e fra 1 e 350 atm. di press. osservando un aumento di c_p .
»	»	» 20° e 160° di temp. e fra 1 e 600 atm. di press. osservando una diminuzione.
dell'Alcool Metilico	»	25° e 60° di temp. e fra 1 e 560 atm. di press. osservando un aumento.
»	»	» 3° e 22° di temp. e fra 1 e 550 atm. di press. osservando una diminuzione.
dell'Acetone	»	20° e 60° di temp. e fra 1 e 640 atm. di press. osservando un aumento per

1) B. Weinstein — *Thermodinamik und Kinetik der Körper*. Zweiter Band 146.

pressioni minori seguito poi da diminuzione.

dell' Acetone fra 0° e 20° di temp. e fra 1 e 570 atm. di press. osservando una diminuzione.

Per l' alcool metilico e per l' acetone non si hanno dati sufficienti per calcolare le isobare allo scopo di fare il confronto coi risultati ora ottenuti: per il mercurio invece ho potuto valermi di quelli del Dott. Carnazzi ¹⁾ per mezzo dei quali calcolai le seguenti equazioni per le isobare fra 22°,8 e 110°

$$P = 1 \quad V_t = 1.00414 + 1811.10^{-7} (t - 22.8) + 148.10^{-10} (t - 22.8)^2$$

$$P = 100 \quad V_t = 1.00375 + 1813.10^{-7} (t - 22.8) + 90.10^{-10} (t - 22.8)^2$$

$$P = 200 \quad V_t = 1.00336 + 1810.10^{-7} (t - 22.8) + 79.10^{-10} (t - 22.8)^2$$

$$P = 300 \quad V_t = 1.00297 + 1807.10^{-7} (t - 22.8) + 75.10^{-10} (t - 22.8)^2$$

$$P = 400 \quad V_t = 1.00259 + 1805.10^{-7} (t - 22.8) + 41.10^{-10} (t - 22.8)^2$$

$$P = 500 \quad V_t = 1.00221 + 1801.10^{-7} (t - 22.8) + 45.10^{-10} (t - 22.8)^2$$

$$P = 600 \quad V_t = 1.00183 + 1799.10^{-7} (t - 22.8) + 12.10^{-10} (t - 22.8)^2$$

$$P = 700 \quad V_t = 1.00145 + 1793.10^{-7} (t - 22.8) + 46.10^{-10} (t - 22.8)^2$$

$$P = 800 \quad V_t = 1.00107 + 1786.10^{-7} (t - 22.8) + 96.10^{-10} (t - 22.8)^2$$

Da queste risulta che $\frac{d^2 v}{dt^2}$ si può rappresentare con una curva di secondo grado di cui il ramo fra 1 e 100 atmosfere si confonde sensibilmente con la retta

$$\frac{d^2 v}{dt^2} = 294.10^{-10} - 118.10^{-12} . p .$$

Alla pressione di 100 atm. ed alla temp. di 22°,8 si ha dunque :

$$c_p = c_0 - 212.10^{-8} + 425.10^{-8} = c_0 + 213.10^{-8} .$$

A questa temperatura dunque e per pressioni relativamente basse il valore di c_p aumenta come realmente risulta dalle mie determinazioni.

1) P. Carnazzi — Influenza della pressione e della temperatura sul coefficiente di compressibilità del mercurio (Nuov. Cim. (5) V. 180. 1903).

Le isobare calcolate fra 110° e 191°.8 sono invece :

$$\begin{aligned}
 P=1 \quad V_t &= 1.02004 + 1841.10^{-7}(t-110) + 143.10^{-10}(t-110)^2 \\
 P=100 \quad V_t &= 1.01962 + 1833.10^{-7}(t-110) + 145.10^{-10}(t-110)^2 \\
 P=200 \quad V_t &= 1.01920 + 1826.10^{-7}(t-110) + 148.10^{-10}(t-110)^2 \\
 P=300 \quad V_t &= 1.01878 + 1813.10^{-7}(t-110) + 210.10^{-10}(t-110)^2 \\
 P=400 \quad V_t &= 1.01836 + 1804.10^{-7}(t-110) + 243.10^{-10}(t-110)^2 \\
 P=500 \quad V_t &= 1.01794 + 1797.10^{-7}(t-110) + 245.10^{-10}(t-110)^2 \\
 P=600 \quad V_t &= 1.01752 + 1787.10^{-7}(t-110) + 277.10^{-10}(t-110)^2 \\
 P=700 \quad V_t &= 1.01711 + 1776.10^{-7}(t-110) + 338.10^{-10}(t-110)^2 \\
 P=800 \quad V_t &= 1.01670 + 1767.10^{-7}(t-110) + 347.10^{-10}(t-110)^2 \\
 P=900 \quad V_t &= 1.01629 + 1755.10^{-7}(t-110) + 405.10^{-10}(t-110)^2
 \end{aligned}$$

dalle quali risulta

$$\frac{d^2 v}{dt^2} = 288.10^{-10} + 536.10^{-13} \cdot p$$

e quindi

$$c_p = c_0 - 268.10^{-9} p - 250.10^{-12} \cdot p^2.$$

Alla temperatura di 110° dunque il calore specifico del mercurio a pressione costante diminuisce coll' aumentare della pressione come appunto risulta dalle mie esperienze.

In quanto all' acetone ed all' alcool metilico risulta dalle mie esperienze che al di sopra di 20° e nei limiti di pressione da me raggiunti, il calore specifico medio a pressione costante aumenta coll' aumentare della pressione raggiungendo per il primo dei due un massimo, mentre che al di sotto di 20° diminuisce costantemente.