« dove T è la temperatura contata dallo zero assoluto, è pei diversi liquidi in ragione inversa della temperatura critica assoluta. »

Dai Gabinetti di Fisica degli Istituti Tecnici Firenze, Arezzo

1° Gennaio 1885.

SULLA DILATAZIONE TERMICA DI UN MESCUGLIO DI DUE LIQUIDI, DEDOTTA DALLE DILATAZIONI DEI COMPONENTI, COMBINANDO UNA NOSTRA FORMULA CON UN'ALTRA DEL SIG. PAWLEWSKI; NOTA DEI PROFESSORI A. BARTOLI ED E. STRACCIATI.

I. In una memoria precedente noi abbiamo dimostrato che pei liquidi e, dentro quei limiti di temperatura, ai quali erano applicabili, la formula di Van der Waals

$$(1) \quad \frac{1}{V_t} \frac{dV_t}{dt} T_c = C$$

e l'altra di Mendeleeff

$$(2) \quad V_t = \frac{1}{1 - Kt}$$

la quale può scriversi, contando le temperature dallo zero assoluto

$$(2)_{bis} \quad V_t = \frac{1}{1 - HT}$$

cioè a dire che: pei liquidi la cui dilatazione non presenta singolarità e per temperature a cui la tensione del vapore è piccola, vale la formula

$$(3) \quad HT_c = \text{costante}$$

Ora dalla formula (3) da noi trovata vogliamo trarre alcune

conseguenze ¹⁾ combinandola con la seguente

$$(4) \quad \vartheta = \frac{\alpha_1 \tau_1 + \alpha_2 \tau_2}{\alpha_1 + \alpha_2}$$

dovuta al sig. Pawlewski e confermata dal sig. O. Strauss ²⁾ nella quale ϑ indica la temperatura critica di un miscuglio di due liquidi, le cui temperature critiche sono τ_1 e τ_2 e le proporzioni su 100 sono α_1 ed α_2 . In questa formula (4) lo zero delle temperature ϑ , τ_1 , τ_2 può essere qualunque: noi supporremo queste temperature contate dallo zero assoluto.

Lo Strauss trova la formula (4) esattamente verificata per le mescolanze di alcole e di etere e l'applica poi alle mescolanze di acqua e di alcole per calcolare il valore (fin qui non potuto determinare direttamente) della temperatura critica dell'acqua.

II. Siano ora H , H_1 , H_2 i moduli limite di dilatazione di due liquidi le cui temperature critiche assolute sono

$$\vartheta, \tau_1, \tau_2$$

sarà, in virtù dell'equazione Bartoli-Stracciati (3)

$$H\vartheta = H_1 \tau_1 = H_2 \tau_2 = \text{costante}$$

onde la (4) di Pawlewski diventa

$$\frac{1}{H} = \frac{\frac{\alpha_1}{H_1} + \frac{\alpha_2}{H_2}}{\alpha_1 + \alpha_2}$$

od anche

$$(5) \quad H = \frac{\alpha_1 + \alpha_2}{\frac{\alpha_1}{H_1} + \frac{\alpha_2}{H_2}}$$

1) In queste formule t esprime la temperatura volgare, T la temperatura contata da -273° e T_c la temperatura critica contata pure da -273° , ossia la temperatura assoluta. La costante K fu da Mendeleeff chiamato *il modulo di dilatazione* e noi abbiamo chiamato *modulo limite di dilatazione* la costante H . Vedi Bartoli e Stracciati; *Intorno ad alcune formule date dal sig. Mendeleeff e dai sigg. Thorpe e Rücker*; *Nuovo Cimento*, 3.a serie, vol. XVI, Agosto 1884.

2) Br. Pawlewski, *Ueber die Kritischen Temperaturen flüssiger Körper* (Chem. Ber. 15. pag. 460-462; 1882). — O Strauss *J. der. russ. phys. Ges.* 12 pag. 207-218 anno 1880 e *Beiblatter*, vol. VI, pag. 282. Cfr. anche Ramsay. *On the critical point.* — *Proceedings of the Royal Society*, t. XXXI, p. 194, 1880; Gerard-Ansdell, *Society*, XXXIV, p. 113, 1882.

per mezzo della quale può determinarsi il modulo limite di dilatazione di un mescuglio, noti che siano le proporzioni ed i moduli limite di dilatazione dei componenti.

III. Il modulo limite H di un liquido può facilmente calcolarsi dalle densità del liquido, o dai volumi del liquido a due temperature assolute T_1 e T_2 .

Infatti dalle formule di Mendeleeff

$$D_{T_1} = D_0 (1 - H T_1)$$

$$D_{T_2} = D_0 (1 - H T_2)$$

si deduce

$$\frac{D_{T_1}}{D_{T_2}} = \frac{1 - H T_1}{1 - H T_2}$$

onde

$$(A) \quad H = \frac{D_{T_2} - D_{T_1}}{T_1 D_{T_2} - T_2 D_{T_1}}$$

E così pure dalle formule di Mendeleeff

$$V_{T_1} = \frac{1}{1 - H T_1}$$

$$V_{T_2} = \frac{1}{1 - H T_2}$$

si deduce

$$(B) \quad H = \frac{V_{T_1} - V_{T_2}}{T_1 V_{T_1} - T_2 V_{T_2}}$$

IV. Noi abbiamo applicate queste formule agli idrocarburi $C_n H_{2n+2}$ dei petrolii ed alle loro mescolanze per vedere se la formula (5) fosse verificata.

Dallo studio che abbiamo fatto della dilatazione degli idrocarburi $C_n H_{2n+2}$ del petrolio di Pensilvania risulta che ⁽¹⁾ i valori della costante H per l'idruro di caproilo e per l'idruro di palmitilo sono:

$$\text{Idruro di caproilo } C_6 H_{14} \quad H_1 = 0,000\,943\,045$$

$$\text{Idruro di palmitilo } C_{16} H_{34} \quad H_2 = 0,000\,648\,530$$

¹⁾ Bartoli e Stracciati. *Le proprietà fisiche degli idrocarburi del petrolio*; Memoria letta alla R. Accademia dei Lincei il 15 Giugno 1884.

Calcolando H per le mescolanze di questi due idrocarburi con la formula (5) si trovano i valori che sono scritti nella tavola seguente, dove nella ultima colonna sono scritti i valori di H trovati sperimentalmente, deducendoli cioè con la formula (A) dalle densità che avevano a diverse temperature i mescoli dei due idrocarburi

MESCUGLIO DI	H calcolato con la formula (5)	H trovato con l'esperienza fra $T_1 = 273$ e $T_2 = 304$
2 parti in peso C_6H_{14} e una parte $C_{16}H_{34}$	$H = 0,000\ 819\ 094$	0,000 836 054
1 parte in peso C_6H_{14} e una parte $C_{16}H_{34}$	$H = 0,000\ 768\ 556$	0,000,777 274
1 parte in peso C_6H_{14} e due parti $C_{16}H_{34}$	$H = 0,000\ 723\ 889$	0,000 724 353

In questo caso come si vede, l'accordo non è perfetto, ma però sufficiente, per ritenere la (5) valevole in via approssimativa nel caso di mescolanze di idrocarburi C_nH_{2n+2} , anche scegliendo questi idrocarburi fra i due limiti estremi della serie.

V. Se però si prova la formula (5) pei mescoli di alcool e di acqua, si ottengono risultati in contradizione con la esperienza, qualunque siano i limiti di temperatura fra i quali si applicano le formule (5) ed (A). Le dilatazioni dell'acqua, e dell'alcole come è a tutti noto sono state così accuratamente studiate che non vi può essere dubbio sull'esattezza delle medesime. E si noti che tale disaccordo con l'esperienza si ha anche calcolando H , H_1 , H da densità comprese fra $+ 100^\circ$ e temperature più alte.

Vero è però, che per l'acqua le (1) e (2) ecc. non sono applicabili, e perciò non è applicabile nemmeno la (3) onde non deve recare maraviglia se anche la (5) non sia applicabile per le mescolanze o soluzioni acquose.

VI. Mancano i dati sperimentali per verificare se la (5) sia applicabile alle mescolanze di altri liquidi da quelli fin qui esaminati.

Ritorniamo fra breve sullo stesso argomento.

Firenze, 1 Giugno 1885.