e l'espressione dell'energia diviene:

$$E = tu - H = t \frac{\frac{d(v, H)}{d(x, y)}}{\frac{d(v, t)}{d(x, y)}} - H.$$

Se l'equazione caratteristica del corpo è data; p , v e t sono funzioni note di x e y , e però per determinare la funzione incognita H abbiamo nella (III) una equazione alle derivate parziali del primo ordine, la quale determina questa funzione a meno di una funzione arbitraria della temperatura. Trovata la funzione H , le due ultime delle precedenti relazioni ci danno tosto l'entropia e l'energia del corpo; e le altre ci permettono di calcolarne le capacità termiche.

A titolo di applicazione, in una Nota seguente ci serviremo delle nostre formule generali per studiare le *capacità termiche dei vapori*.

SULLE CAPACITÀ TERMICHE DEI VAPORI; NOTA DI G. MORERA.

La determinazione teorica delle capacità termiche di un vapore soprariscaldato fu tentata ripetutamente, ma sempre con poco frutto. Non sembrerà quindi inopportuno un nuovo tentativo che si basa sovra ipotesi intorno ai vapori, molto più plausibili di quelle fin qui adottate per detto scopo.

Noi ammetteremo con Clausius (vedi il 3° vol. della *Mechanische Wärmetheorie*, Braunschweig 1891, a pag. 215-240) che l'equazione caratteristica del vapore sia della forma:

$$(V) \quad p = \frac{Rt}{v - \alpha} - \frac{\phi(t)}{(v + \beta)^2}$$

dove R , α , β indichino delle costanti e $\phi(t)$ una funzione della sola temperatura, la quale varia da sostanza a sostanza ¹⁾. Noi

¹⁾ Le recenti ricerche sperimentali del prof. Battelli sulle proprietà termiche del vapore d'etere (Mem. della R. Accademia delle Scienze di Torino, serie II, tomo XL) hanno confermato che una formula del tipo indicato è atta a rappresentare con approssimazione soddisfacente le tensioni di quel vapore.

supporremo soltanto, almeno per ora, che la precedente equazione valga fino allo stato di saturazione, ed ammetteremo inoltre che per v estremamente grande ($v = \infty$) il vapore abbia le proprietà dei gas perfetti, cioè, abbia costanti le capacità termiche a pressione costante e a volume costante. Ritenute queste capacità termiche espresse in unità di calore, in base alle formule generali della termodinamica, designandole rispettivamente con α e γ , si ha:

$$\alpha - \gamma = \frac{R}{I},$$

dove I rappresenta l'equivalente meccanico di un' unità di calore ¹⁾.

Per determinare la funzione caratteristica H abbiamo l'equazione alle derivate parziali (III), la quale diventa qui:

$$\frac{dH}{dv} = \frac{Rt}{v - \alpha} - \frac{\phi(t)}{(v + \beta)^2}$$

e che ci dà tosto:

$$H = \psi(t) + Rt \log(v - \alpha) + \frac{\phi(t)}{v + \beta},$$

dove $\psi(t)$ è la funzione arbitraria di integrazione.

Per la (IV) sarà quindi:

$$u = \frac{dH}{dt} = \psi'(t) + R \log(v - \alpha) + \frac{\phi'(t)}{v + \beta},$$

e per conseguenza

$$\frac{du}{dt} = \psi''(t) + \frac{\phi''(t)}{v + \beta}.$$

Indicata con C_v la capacità termica del vapore a volume costante, espressa in unità di calore, in base alle formule generali avremo:

$$I C_v = t \frac{du}{dt} = t \psi''(t) + \frac{t \phi''(t)}{v + \beta},$$

1) Vedi la nostra precedente Nota *Sulle equazioni fondamentali della termodinamica* alla quale si riferiscono le formule richiamate in seguito.

e facendo $v = \infty$ si conclude:

$$I\gamma = t\psi''(t):$$

d'onde segue

$$\psi'(t) = I\gamma \log t + \gamma',$$

dove con γ' indichiamo la costante di integrazione.

Sarà quindi definitivamente:

$$(VI) \quad \begin{aligned} u &= I\gamma \log t + R \log(v - \alpha) + \frac{\phi'(t)}{v + \beta} + \gamma, \\ C_v &= \gamma + \frac{t\phi''(t)}{I(v + \beta)}. \end{aligned}$$

Indichiamo con h la capacità termica del vapore saturo, espressa in unità di calore, e con Ω il suo volume; avremo ovviamente:

$$Ih = t \frac{du(t, \Omega)}{dt},$$

e quindi:

$$Ih = t \left(\frac{du}{dt} + \frac{du}{dv} \frac{d\Omega}{dt} \right)_v = \Omega;$$

d'onde segue:

$$(VII) \quad h = \gamma + \frac{t}{I} \frac{d}{dt} \left\{ R \log(\Omega - \alpha) + \frac{\phi'(t)}{\Omega + \beta} \right\}.$$

Della capacità termica di un vapore saturo si conosce un'altra espressione, ottenuta da Clausius applicando al processo di vaporizzazione i principî della termodinamica e che noi dedurremo facilmente coll'uso delle nostre formule generali.

Nel periodo di vaporizzazione del liquido assumiamo come variabili indipendenti la temperatura assoluta t ed il rapporto fra il peso del vapore saturo e il peso totale della sostanza, rapporto che dinoteremo con x .

Si ha allora:

$$p = \pi(t), \quad v = (1 - x)\omega(t) + x\Omega(t),$$

dove con $\pi(t)$ indichiamo la tensione massima del vapore alla temperatura t : è con $\Omega(t)$ e $\omega(t)$ indichiamo rispettivamente il

volume della sostanza convertita tutta in vapor saturo alla temperatura t e il suo volume allo stato liquido sotto la pressione $\pi(t)$ e alla temperatura t .

Per determinare H abbiamo al solito l'equazione alle derivate parziali (III), che qui diviene

$$\frac{dH}{dx} = \pi \cdot (\Omega - \omega),$$

e dalla quale si ha immediatamente:

$$H = \pi \cdot (\Omega - \omega) x + \Psi(t),$$

dove $\Psi(t)$ indica una funzione a determinarsi.

La formula (IV) per l'entropia u' dà facilmente:

$$u' = \Psi'(t) + x \cdot \frac{d\pi}{dt} (\Omega - \omega) - \pi \frac{d\omega}{dt}.$$

Ma per $x = 1$, essendo la sostanza allo stato di vapor saturo, u' deve coincidere con u , quando si faccia $v = \Omega$, e però deve essere:

$$\Psi'(t) + \frac{d\pi}{dt} (\Omega - \omega) - \pi \frac{d\omega}{dt} = I\gamma \log t + R \log (\Omega - \alpha) + \frac{\phi'(t)}{\Omega + \beta} + \gamma,$$

e sommando membro a membro questa equazione e la precedente si ha subito:

$$u' = (x - 1) \frac{d\pi}{dt} (\Omega - \omega) + I\gamma \log t + R \log (\Omega - \alpha) + \frac{\phi'(t)}{\Omega + \beta} + \gamma'.$$

Per espressione della capacità termica, del miscuglio di liquido e vapore, lungo una linea di egual quantità di vapore ($x = \text{cost}$), ritenendo detta capacità termica espressa in unità di calore, si ottiene di qui:

$$C_x = \frac{t}{1} \frac{du'}{dt} = \gamma + \frac{t}{1} \frac{d}{dt} \left\{ R \log (\Omega - \alpha) + \frac{\phi'(t)}{\Omega + \beta} + (x - 1) \frac{d\pi}{dt} (\Omega - \omega) \right\}.$$

Se in questa formula poniamo $x = 0$, essa ci dà la capacità

termica del liquido in ebollizione, la quale, conformemente all'uso, dinoteremo con C . Si ha quindi:

$$(VIII) \quad C = \gamma + \frac{t}{I} \frac{d}{dt} \left[R \log (\Omega - \alpha) + \frac{\phi'(t)}{\Omega + \beta} - \frac{d\pi}{dt} (\Omega - \omega) \right].$$

Se invece poniamo $\alpha = 1$, la C_x si cangia nella capacità termica h del vapor saturo e la precedente formula ci ridà la espressione precedentemente trovata (VII).

Dal confronto delle espressioni di C e h risulta immediatamente la nota formula:

$$h = C + \frac{t}{I} \frac{d}{dt} \left[\frac{d\pi}{dt} (\Omega - \omega) \right]$$

nella quale, mercè una relazione del pari notissima, si suol far comparire il calore di vaporizzazione.

La relazione (VIII) può servire a determinare la capacità termica a volume costante della nostra sostanza convertita in gaz perfetto, quando ben inteso si ritenga conosciuta la capacità termica C del liquido, in ebollizione. Per facilitare i calcoli numerici a tal scopo, giova moltiplicare la (VIII) per $\frac{dt}{t}$ ed integrarla fra t_0 e t , essendo t_0 la temperatura assoluta del ghiaccio fondente; in tal guisa si trova ovviamente:

$$\Gamma + \gamma \log t = \int_{t_0}^t \frac{C dt}{t} - \frac{1}{I} \left[R \log (\Omega - \alpha) + \frac{\phi'(t)}{\Omega + \beta} - \frac{d\pi}{dt} (\Omega - \omega) \right],$$

dove Γ indica una costante sconosciuta.

Calcolati per due temperature diverse i valori delle funzioni di t , che figurano nella precedente equazione, essa ci somministra due equazioni colle quali si possono tosto calcolare γ e Γ .

Secondo Clausius l'equazione (V) vige non soltanto *per il vapore* ma ancora *per il liquido*; deve però essere soddisfatta la condizione:

$$\pi (\Omega - \omega) = \int_{\omega}^{\Omega} p dv.$$

Questo permette di calcolare teoricamente, ritenuta nota la funzione $\phi(t)$, la tensione del vapor saturo $\pi(t)$, il suo volume $\Omega(t)$ e il volume del liquido in ebollizione $\omega(t)$. (Vedi: Clausius, l. c.).

Ritenendo la (V) valida tanto per la sostanza allo stato di vapor saturo, quanto allo stato di liquido in ebollizione, e che sia soddisfatta la ricordata condizione, si ha facilmente:

$$\pi(\Omega - \omega) = Rt \left[\log(\Omega - \alpha) - \log(\omega - \alpha) \right] + \frac{\phi(t)}{\Omega + \beta} - \frac{\phi(t)}{\omega + \beta}$$

d'onde segue derivando rapporto a t :

$$\begin{aligned} \frac{d\pi}{dt}(\Omega - \omega) + \pi \frac{d(\Omega - \omega)}{dt} &= R \log(\Omega - \alpha) + \frac{\phi'(t)}{\Omega + \beta} + \left[\frac{Rt}{\Omega - \alpha} - \frac{\phi(t)}{(\Omega + \beta)^2} \right] \frac{d\Omega}{dt} \\ &\quad - \left[R \log(\omega - \alpha) + \frac{\phi'(t)}{\omega + \beta} \right] - \left[\frac{Rt}{\omega - \alpha} - \frac{\phi(t)}{(\omega + \beta)^2} \right] \frac{d\omega}{dt} \\ &= R \log(\Omega - \alpha) + \frac{\phi'(t)}{\Omega + \beta} - \left[R \log(\omega - \alpha) + \frac{\phi'(t)}{\omega + \beta} \right] + \pi \frac{d(\Omega - \omega)}{dt} \end{aligned}$$

ossia:

$$(IX) \quad R \log(\Omega - \alpha) + \frac{\phi'(t)}{\Omega + \beta} - \frac{d\pi}{dt}(\Omega - \omega) = R \log(\omega - \alpha) + \frac{\phi'(t)}{\omega + \beta}.$$

La relazione (VIII) si può quindi scrivere:

$$(VIII') \quad C = \gamma + \frac{t}{I} \frac{d}{dt} \left[R \log(\omega - \gamma) + \frac{\phi'(t)}{\omega + \beta} \right],$$

formula affatto analoga alla (VII) (che dà la capacità termica h del vapore saturo) e la quale, come quest'ultima, avremmo potuto formare immediatamente ammettendo valida per lo stato liquido l'equazione (V).

Inoltre, mercè la relazione (IX) si vede tosto che:

$$u'(t, 0) = u(t, \omega) \equiv I\gamma \log t + R \log(\omega - \alpha) + \frac{\phi'(t)}{\omega + \beta} + \gamma',$$

ossia, nel piano delle variabili v, t la funzione u' , valida nella

regione di vaporizzazione, succede con legge di continuità alla funzione u , tanto attraverso alla linea di condensazione: $v = \Omega(t)$, quanto attraverso alla linea di ebollizione: $v = \omega(t)$. Ricordando poi che:

$$t \frac{du(t, \Omega)}{dt} = t \left(\frac{du'}{dt} \right)_{x=1} = I_h$$

$$t \frac{du(t, \omega)}{dt} = t \left(\frac{du'}{dt} \right)_{x=0} = I_C$$

si vede che attraverso dette linee si succedono con continuità i valori delle *derivate tangenziali* di n e u' ; ma non così avviene delle altre derivate.

Queste coincidenze sulle linee di ebollizione e di condensazione, sono naturalmente tutte in favore della teoria di Clausius.

Per l'etere Clausius ha constatato (l. c.) che con sufficiente approssimazione si può assumere:

$$\alpha = 0,0010876 \quad \beta = 0,0006476 :$$

$$\phi(t) = Rt(at^n - b),$$

$$R = 11,4318, \quad a = 15,607, \quad b = 0,0044968, \quad n = 1,19233.$$

Secondo Regnault si ha poi:

$$C = 0,52901 + 0,00059174(t - 273).$$

L'equazione (VIII') moltiplicata per $\frac{dt}{t}$ ed integrata tra 273 e t dà:

$$\gamma \log t = \int_{273}^t \frac{C}{t} dt - \frac{1}{1} \left[R \log(\omega - \alpha) + \frac{\phi'(t)}{\omega + \beta} \right] + \Gamma,$$

dove Γ indica una costante.

In base ai valori di ω trovati dal Clausius (l. c.), assunto: $I = 425$, abbiamo calcolati i valori dalle funzioni di t , che figurano nella equazione precedente, per le temperature centigrade: -20° , 0° , 20° , 40° , 100° , 140° ; e così abbiamo ottenute

6 equazioni fra γ e Γ , le quali con soddisfacente accordo ci hanno dato come media:

$$\gamma = 0,382.$$

Essendo poi in base ai numeri adottati:

$$\frac{R}{I} = 0,0268$$

risulta:

$$\kappa = \gamma + \frac{R}{I} = 0,409.$$

Il numero così calcolato per il calore specifico a pressione costante del vapor d'etere, molto lontano dalla condensazione, è notevolmente inferiore a quello trovato sperimentalmente da Regnault ($\kappa = 0,48$), ma si accorda sufficientemente bene coi risultati delle sperienze di Wiedemann ¹⁾.

La formula (VI) diviene qui:

$$C_v = \gamma + \frac{n(n-1) \alpha R}{I t'' (v + \beta)}$$

e però si ha sempre: $C_v > \gamma$. Questa formula vale naturalmente anche per l'etere liquido: facendo il calcolo per l'etere alla temperatura del ghiaccio fondentesi e sotto la pressione atmosferica normale ($t = 273$, $v = 0,0013576$), si trova:

$$C_v = 0,382 + 0,059 = 0,441.$$

Questo risultato differisce notevolmente da quello calcolato da Zeuner per mezzo dei coefficienti di dilatazione e di compressibilità dell'etere ($C_v = 0,358$); ma quest'ultima determinazione si basa sopra dati sperimentali troppo malsicuri per meritare piena fiducia.

1) Secondo Wiedemann a 30° si ha:

$$\kappa = 0,398.$$

In base alle formule generali si ha :

$$\begin{aligned}
 C_p - C_v &= -\frac{t}{I} \frac{\left(\frac{dp}{dt}\right)^2}{\frac{dp}{dv}} = \frac{\left[\frac{R}{v-\alpha} - \frac{\phi'(t)}{(v+\beta)^2}\right]^2}{I \left[\frac{R}{(v-\alpha)^2} - \frac{2\phi(t)}{t(v+\beta)^3}\right]} \\
 &= \frac{R}{I} \frac{\left[1 - \frac{\phi'(t) \cdot (v-\alpha)}{R(v+\beta)^2}\right]^2}{1 - \frac{2\phi(t) \cdot (v-\alpha)^2}{Rt(v+\beta)^3}} .
 \end{aligned}$$

Ora per l'etere, a temperature inferiori alla sua temperatura critica, risulta: $\phi(t) > 0$, $\phi'(t) < 0$, ed essendo inoltre $v - \alpha > 0$, si vede dalla formula precedente che :

$$C_p - C_v > \frac{R}{I} .$$

Ma vedemmo che $C_v > \gamma$ e per conseguenza sarà :

$$C_p > \gamma + \frac{R}{I}$$

ossia: $C_p > \kappa$. Dunque, in base alla equazione adottata per l'etere liquido e aeriforme, concludiamo che il calore specifico a pressione costante dell'etere non può essere inferiore a $\kappa = 0,409$, ben inteso a temperature che non oltrepassino la temperatura critica.

Dalle considerazioni precedenti, quantunque fondate sopra elementi alquanto incerti, si deduce che al calore specifico a pressione costante del vapore d'etere, molto soprariscaldato, sia da assegnarsi provvisoriamente, cioè, in via di una prima approssimazione, il valore 0,40.