SULLE TRASFORMAZIONI ISENTROPICHE DEI VAPORI SATURI. ¹⁾

Memoria del PROF. U. BORDONI.

1. — I sistemi formati da un vapore saturo in presenza del proprio liquido costituiscono notoriamente una delle più importanti categorie di sistemi *univarianti*; tuttavia, lo studio delle loro varie trasformazioni non ha progredito, da varî punti di vista, in relazione ai progressi verificatisi (in questi ultimi dieci o quindici anni) sia nella conoscenza sperimentale delle loro proprietà, sia nello sviluppo delle loro applicazioni. La presente nota si propone appunto di portare un qualche contributo allo studio accennato; limitatamente, per altro, alle trasformazioni *isentropiche*, delle quali sarebbe superfluo illustrare il grande interesse.

È da aggiungere, che la maggior parte delle considerazioni che quì verranno fatte e dei risultati che verranno stabiliti potrebbe trasportarsi, sia integralmente, sia con ovvie modificazioni, nel campo degli altri sistemi univarianti il cui stato fosse suscettibile di essere individuato da due variabili indipendenti del tipo della *temperatura* e del *titolo*; fra i quali sistemi vi sono, ad es., i miscugli di un liquido e del proprio solido, supposti a temperatura corrispondente (dal punto di vista del cambiamento di stato) alla pressione alla quale sono assoggettati.

2. — Dicendo T la temperatura assoluta del miscuglio (di massa complessiva unitaria) di vapore saturo e di liquido, x il titolo del vapore, r il calore di trasformazione (alla temperatura T) e γ_x il calore specifico *a titolo costante* (corrispondente a quel titolo ed a quella temperatura), il calore richiesto dal miscuglio durante una trasformazione infinitesima è della forma:

$$(1) \quad dQ = r \cdot dx + \gamma_x \cdot dT.$$

¹⁾ Vedi tabelle e figure in fine di volume.

A sua volta, γ_x è la media ponderata dei calori specifici, *a titolo costante*, del liquido (γ_l) e del vapore saturo (γ_s), i quali non dipendono che dalla temperatura:

$$(2) \quad \gamma_x = \gamma_s \cdot x + \gamma_l \cdot (1 - x).$$

Che questi tre calori specifici debbano essere quelli a titolo costante, e non altri, fra gli infiniti che per un fluido è possibile definire, risulta nettamente dalla circostanza che *la (1) presuppone implicitamente la sostituzione (almeno agli effetti del calcolo di dQ) della trasformazione vera con due altre, del pari infinitesime, lungo le quali abbia a variare una sola delle variabili per volta*; sicchè il secondo termine del secondo membro si riferisce alla trasformazione componente lungo la quale varia solamente T , cioè rimane costante x .

Combinando la (1) con la (2) e con la equazione:

$$\gamma_s - \gamma_l = \frac{dr}{dT} - \frac{r}{T}$$

(che si ottiene esprimendo la condizione che la espressione della variazione infinitesima di entropia subita dal miscuglio durante la trasformazione sia un differenziale esatto) e ponendo poi $dQ = 0$, per esprimere che la trasformazione considerata deve essere isentropica, si ottiene la equazione:

$$(3) \quad \gamma_l \cdot dT + T \cdot d\left(\frac{x \cdot r}{T}\right) = 0$$

la cui integrazione fornisce la nota equazione generale delle isentropiche dei miscugli:

$$(4) \quad \int \gamma_l \cdot \frac{dT}{T} + \frac{x \cdot r}{T} = \text{Cost.}$$

Ora, fra le questioni che d'ordinario si presentano nello studio delle isentropiche dei miscugli, hanno molta importanza le seguenti: *a)* determinare per un gran numero di stati l'andamento dei valori di x in funzione di T ; *b)* rappresentare in modo semplice, ma con approssimazione nota,

la relazione fra x e T , esattamente individuata dalla (4); c), d), questioni analoghe alle precedenti, ma relative ad una altra coppia di variabili, il volume v del miscuglio e la pressione p alla quale è sottoposto.

La soluzione di tutte queste questioni è ovviamente subordinata al calcolo dell' integrale indefinito che compare nella (4).

Partendo dalla facile constatazione che in alcuni casi comuni (p. es., l'acqua alla temperatura ordinaria) il calore specifico a titolo costante del liquido varia poco con la temperatura ed ha valori molto vicini a quelli del calore specifico a pressione costante (γ_p), è da molto tempo invalso l'uso generale di considerare senz'altro numericamente eguali queste due grandezze; e persino l'uso di confonderle del tutto, scrivendo ovunque γ_p in luogo di γ_1 , e non parlando nemmeno della esistenza di un calore specifico *a titolo costante*. Citazioni speciali sono inutili, in quanto chiunque può facilmente e largamente constatare quanto qui è affermato, non solo in opere di carattere generale ed in raccolte di dati numerici, ma anche in trattati di Termodinamica, antichi e recenti, italiani e stranieri. Ora, questo secondo uso costituisce un vero e proprio errore, di carattere concettuale; ma neanche il primo può ritenersi sempre corretto o lecito, in quanto, se in taluni casi γ_p e γ_1 differiscono poco, qui si dimostrerà che *la differenza fra i loro valori cresce rapidamente con la temperatura e tende a diventare infinitamente grande man mano che la temperatura del fluido si avvicina a quella critica*. E non è inutile ricordare che la (4) deve essere talvolta applicata a miscugli poco distanti dalla temperatura critica; la quale può anche venir raggiunta e superata, come accade nelle macchine refrigeranti ad anidride carbonica.

Difatti, per qualsiasi fluido, scegliendo momentaneamente come variabili indipendenti p e T , la quantità di calore che corrisponde ad una trasformazione infinitesima è della forma:

$$(5) \quad dQ = \gamma_p \cdot dT + l \cdot dp$$

ed il corrispondente lavoro esterno è :

$$dL = p \cdot dv = p \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial p} \cdot dp + \frac{\partial v}{\partial T} \cdot dT \right).$$

Esprimendo ora, attraverso il noto teorema d'inversione delle derivazioni, che le espressioni della variazione infinitesima di entropia e dell'energia interna sono dei differenziali esatti, si ricavano le due relazioni :

$$\frac{l}{T} = \frac{\partial l}{\partial T} - \frac{\partial \gamma_p}{\partial p} \quad ; \quad -A \frac{\partial v}{\partial T} = \frac{\partial l}{\partial T} - \frac{\partial \gamma_p}{\partial p}$$

dalle quali risulta :

$$(6) \quad l = -A \cdot T \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p$$

(indicando l'indice p l'altra delle variabili indipendenti che deve essere tenuta costante durante la operazione di derivazione di v rispetto a T).

Ora, in una trasformazione a titolo costante vale ancora la (5); ma poichè, per far rimanere costante il titolo, la pressione deve essere fatta crescere con la temperatura in guisa da rimanere sempre eguale alla corrispondente tensione di vapore saturo, la (5) deve scriversi, più correttamente :

$$dQ = \gamma_p \cdot dT + l \cdot \frac{dp}{dT} \cdot dT = \left(\gamma_p + l \cdot \frac{dp}{dT} \right) \cdot dT.$$

Il termine fra parentesi è, evidentemente, proprio il calore specifico a titolo costante del fluido; il quale allora, per la (6), assume la forma :

$$(7) \quad \gamma_i = \gamma_p - A \cdot T \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \cdot \frac{dp}{dT}.$$

Ora, quando la temperatura tende a quella critica, la derivata della pressione rispetto la temperatura tende ad un limite finito : è questa la così detta prima ipotesi di Van

der Waals, suggerita dall'esperienza ¹⁾. Invece, tende a crescere indefinitamente la derivata del volume rispetto la temperatura, ove per altro i volumi considerati siano quelli che il liquido ha ad una pressione corrispondente alla temperatura che si considera, cioè i volumi specifici v_s del *liquido saturo* (seconda ipotesi di Van der Waals ²⁾). Ora, la derivata che figura nella (7) è, veramente, diversa, in quanto le variazioni di volume del fluido debbono intendersi (mentre varia la temperatura) a pressione costante; ma se le proprietà di una delle due derivate non possono essere senz'altro attribuite all'altra, è pure vero che nel caso attuale anche $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$ tende a crescere al di là d'ogni limite quando T si avvicina alla temperatura critica; in quanto, mentre da un lato $\frac{\partial v_s}{\partial T}$ è sempre positiva e crescente in vicinanza dello stato critico, come dimostra l'esperienza, d'altra parte il valore assoluto di $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$, che è sempre positiva nelle stesse condizioni, è maggiore di quello di $\frac{\partial v_s}{\partial T}$, perchè nel caso di questa ultima derivata l'effetto sul volume del liquido delle variazioni di temperatura tende ad essere parzialmente compensato da quello delle corrispondenti variazioni di pressione.

Sicchè, la differenza fra γ_i e γ_p tende realmente a crescere al di là d'ogni limite quando la temperatura del fluido si avvicina a quella critica; risultato, questo, che completa quanto già si sa intorno alle variazioni che subisce γ_i in funzione della temperatura.

¹⁾ Per l'acqua, ad es., il valore di $\frac{dp}{dT}$ alla temperatura critica è (Caillietet e Colardeau) assai vicino a 2,22 (atmosfere per grado centigrado); per l'anidride carbonica è di circa 1,60.

²⁾ Questo corrisponde al fatto che la curva che nel piano p, v rappresenta l'andamento in funzione di p (e quindi di T) del volume specifico del liquido saturo, ha, nel punto critico, la tangente parallela all'asse dei v_s .

3. — Nè può essere ancora accolta la affermazione (che trae probabilmente origine da alcune osservazioni fatte da Clausius nei riguardi di intervalli di temperatura senza confronto più ristretti di quelli che oggi si debbono considerare) che i valori di γ_p e γ_t siano numericamente coincidenti, sensibilmente, nei casi che d'ordinario si presentano. Per dimostrarlo, non c'è che da calcolare i valori che assume, in alcuni di questi casi, il 2.^o termine del secondo membro della (7); il quale calcolo può farsi con sufficiente approssimazione in base alle raccolte di dati numerici che oggi si posseggono, sostituendo per altro le due derivate che vi figurano con i corrispondenti rapporti incrementali, relativi a variazioni piccole di temperatura.

Nel caso, tuttavia, del rapporto $\left(\frac{\Delta v}{\Delta T}\right)_p$, le raccolte forniscono solo i valori, in generale, di v_s ; ma poichè il volume di un fluido è funzione della pressione e della temperatura, lo sviluppo in serie di Taylor, applicato al caso presente e limitato ai soli termini contenenti le derivate prime ¹⁾, dà :

$$(8) \quad v(p+\Delta p, T+\Delta T) - v(p, T) = \Delta p \cdot \frac{\partial v}{\partial p} + \Delta T \cdot \frac{\partial v}{\partial T}$$

$$(8') \quad v(p, T+\Delta T) - v(p, T) = \Delta T \cdot \frac{\partial v}{\partial T}$$

cioè :

$$v(p, T+\Delta T) - v(p, T) = v(p+\Delta p, T+\Delta T) - v(p, T) - \Delta p \cdot \frac{\partial v}{\partial p}.$$

Ora, i primi membri delle (8) ed (8') possono rispettivamente identificarsi con Δv_s (che i dati sperimentali fanno conoscere) e con $(\Delta v)_p$ (che è quello che qui occorre); sicchè, l'ultima equazione può scriversi :

$$(9) \quad (\Delta v)_p = \Delta v_s - \Delta p \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T$$

¹⁾ Ciò che si conosce, per via sperimentale, sul modo di variare di v in funzione di p e di T nel campo che qui interessa, autorizza evidentemente l'impiego dello sviluppo di Taylor.

purchè, s' intende, Δp e ΔT siano così piccoli da giustificare la omissione dei termini sopra trascurati dello sviluppo di v e la sostituzione della derivate parziali con i corrispondenti rapporti incrementali.

A sua volta, la derivata $\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T$ che figura nella (9) può calcolarsi in due modi; o in base alla conoscenza della compressibilità del fluido nelle condizioni nelle quali lo si considera; oppure, ove i dati necessari facessero difetto (come è frequente) in base alla equazione caratteristica del fluido. Ammesso, ad esempio, che si possa ritenere valida (nel campo in cui occorre) la equazione di Van der Waals, da questa equazione, scritta sotto la forma ridotta: ¹⁾

$$(10) \quad \left(p_r + \frac{3}{v_r^3}\right) \left(3v_r - 1\right) = 8T_r$$

si ricava:

$$(10') \quad \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T = \frac{1}{\frac{6}{v_r^3} - \frac{24T_r}{(3v_r - 1)^2}}$$

immediatamente calcolabile, e che, a sua volta, rende calcolabili la (9) ed il secondo membro della (7).

È ovvio che la (10) permetterebbe anche un calcolo diretto della $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$ che figura nella (17); ma il passare attraverso la (9), ciò che non complica molto il calcolo, offre il grande vantaggio di ridurre le incertezze numeriche derivanti dall'impiego della equazione caratteristica al secondo termine del 2.° membro della (9); termine relativamente piccolo rispetto Δv_s (più direttamente e sicuramente noto per via sperimentale), a meno che si considerino temperature estrema-

¹⁾ Le variabili v_r , p_r , T_r sono notoriamente i rapporti fra i valori effettivi del volume, pressione e temperatura del fluido e le corrispondenti grandezze critiche.

mente prossime a quella critica, cioè valori di T_r dell'ordine di 0,99.

Ad ogni modo, il valore di $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$, ricavato dalla (10), è:

$$(10') \quad \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \frac{8v_r^3}{9p_r v_r^3 - 3p_r v_r - 16T_r v_r + 9}$$

ed anche da questa espressione appare che la derivata tende a crescere al di là di ogni limite quando v_r , p_r , T_r si avvicinino contemporaneamente all'unità ¹⁾.

Col procedimento indicato è dunque possibile calcolare il valore della differenza, nei casi che possono interessare, fra γ_p e γ_1 .

Per l'acqua, la differenza è piccola a temperature prossime alle ordinarie, in quanto è, ad es., del 0,023 per mille appena a 50° C.; ma diventa già dodici volte maggiore (0,26 per mille) a 100° C., sale all'1,5 per mille a 150° C., al 6,1 per mille a 200° C., al 2,2 per cento a 250° C. e supera il 7 per cento a 300° C.. Quanto all'anidride carbonica, altro fluido che occorre di considerare assai di frequente, la differenza fra i due calori specifici è già del 3,9 per cento (riferita al calore sp. a pressione costante) a — 15° C.; sale al 7,7 per cento a 0° C.; al 19,7 per cento a + 15° C., al 32 per cento a 27,5 C. (temperatura generalmente sorpassata nelle macchine refrigeranti ad anidride carbonica) e così via, sempre più rapidamente.

Non occorrono perciò altre cifre ed altri esempi per dimostrare che la sostituzione di γ_p a γ_1 , che pure viene d'ordinario fatta, e senza speciali avvertenze, nei trattati e nei la-

¹⁾ Se il liquido si allontana invece dallo stato critico (se cioè T_r e p_r tendono a zero, mentre v_r tende ad 1/3), il valore di $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$ tende ad un limite finito, che è 8/81; ma a condizione, tuttavia, che non avvengano nel fluido fenomeni speciali (come cambiamenti di stato o variazioni di aggregazione molecolare), condizione che è generalmente lontana dall'essere verificata, come risulta dalle apparenti irregolarità di comportamento che i liquidi presentano, in funzione della temperatura, a cominciare dall'acqua.

vori di termodinamica, conduce a risultati che possono diventare di una approssimazione molto grossolana; e, in ogni modo, sempre a risultati meno approssimati di quelli a cui è possibile giungere, senza speciali difficoltà, in base al complesso dei dati sperimentali attualmente noti sulle proprietà dei liquidi e dei vapori saturi. Nè è da dimenticare, che se ad approssimazioni inevitabili di diversa natura (quelle, ad es., relative alla natura della trasformazione) se ne aggiungono delle 'altre, che potrebbero essere evitate e che possono raggiungere importanza ben maggiore, diventa più difficile il raffinamento dello studio dei fenomeni, di qualsiasi tipo essi siano.

4. — Ove non riesca possibile tradurre analiticamente in modo abbastanza approssimato e semplice la dipendenza fra γ_1 e T , sarà pur sempre possibile il calcolo dell'integrale che figura nella (4), sostituendolo con una sommatoria di un numero abbastanza grande di termini; per la quale via, se pure laboriosa, è evidentemente possibile raggiungere una approssimazione pari a quella probabile dei dati sperimentali assunti a base del calcolo ¹⁾.

Ma l'accennata traduzione analitica riesce spesso possibile e vantaggiosa. La questione va naturalmente studiata caso per caso; diamo qui due soli esempi, relativi alla anidride solforosa ed all'acqua.

Ove si voglia rappresentare l'andamento di γ_1 in un intervallo ampio e che si estenda fin presso la temperatura critica, conviene dare la preferenza ad espressioni che tendano a crescere indefinitamente quando la temperatura si avvicina

¹⁾ Poichè la (4) viene sempre applicata a trasformazioni che conducono il miscuglio da un determinato stato ad un altro, quello che occorre conoscere non è un integrale indefinito, ma un integrale definito. È pertanto sufficiente in ogni caso una sola tabella, la quale fornisca i valori che l'integrale definito assume quando, tenendo fisso uno dei limiti di integrazione (per es., lo zero centigrado) si fa variare gradatamente l'altro, nei due sensi.

a quella critica. Uno dei tipi più semplici è:

$$(11) \quad \gamma_1 = a + \frac{b}{(T_c - T)^n}$$

essendo a , b , n tre costanti opportuno. Ora, questo tipo di dipendenza si presta generalmente bene; lo si può verificare, ad es., per uno dei pochi fluidi per i quali si abbia un insieme sufficientemente esteso e sicuro di valori sperimentali di γ_1 , e cioè l'anidride solforosa. Qualche tentativo preliminare mostra che in questo caso conviene assumere $n = 1/2$; il noto metodo dei minimi quadrati fornisce allora:

$$n = 0,170 \quad ; \quad b = 1,84$$

sicchè la espressione analitica approssimata della dipendenza fra γ_1 e la temperatura centigrada t diventa (essendo $+156^\circ$ C. la temperatura critica):

$$(11') \quad \gamma_1 = 0,170 + \frac{1,84}{\sqrt{156^\circ - t}}.$$

La tabella I contiene i risultati del confronto fra i valori sperimentali di γ_1 , (Mathias) ¹⁾ e quelli calcolati in base alla relazione precedente; i frequenti cambiamenti di segno della differenza, che per altro si mantiene sempre piccola, fanno prevedere che se si volesse rappresentare più da vicino l'andamento di γ_1 (ammesso che la approssimazione sperimentale sia superiore a quella apparente della (11')), bisognerebbe ricorrere ad espressioni notevolmente più complicate.

¹⁾ *Journal de Physique*, 1896.

TABELLA I. — (SO₂)

Temperatura (centigrada)	Valori di γ_1		Differenza
	Sperimentali	Calcolati	
— 20°	0,315	0,309	— 1,9 ‰
0°	0,317	0,317	0
+ 30°	0,330	0,334	+ 1,2 ‰
60°	0,359	0,358	— 0,3 ‰
90°	0,403	0,397	— 1,5 ‰
120°	0,470	0,477	+ 1,5 ‰
140°	0,620	0,630	+ 1,6 ‰

Adottando la (11), con $n = 1/2$, l'integrale che figura nella (4) assume la forma:

$$(11''') \int \gamma_1 \frac{dT}{T} = a \log_e T + \frac{b}{\sqrt{T_c}} \log_e \frac{\sqrt{T_c - T} - \sqrt{T_c}}{\sqrt{T_c - T} + \sqrt{T_c}} + \text{cost.}$$

la quale, essendo T l'unica variabile, è atta al calcolo numerico molto più di quanto non possa sembrare a prima vista.

Ove, però, si voglia rappresentare l'andamento di γ_1 in intervalli relativamente meno ampi di temperatura e lontani, soprattutto, dalla temperatura critica e magari corrispondenti alle regioni nelle quali il liquido subisce qualche variazione di aggregazione molecolare, possono riuscire meglio adatte forme diverse dalla (11).

Per l'acqua, malgrado il gran numero di lavori sperimentali (relativi, per altro, più specialmente a temperature inferiori ai 100° C.), si è ancora lontani dal conoscere con sicurezza i valori del calore specifico per temperature elevate. Ma

da un esame comparativo ¹⁾ dei lavori più completi e recenti ²⁾ e del lavoro riassuntivo del Goodenough ³⁾, appare che, assunto come unità il calore specifico a pressione costante (atmosfera normale) ed a 15° C., e ridotti, in base alla (7), i valori di γ_p dati dagli sperimentatori, come valori notevolmente approssimati del calore specifico a titolo costante possono assumersi i seguenti:

a	0° C.	$\gamma_1 = 1,0090$
»	+ 100° C.	$\gamma_1 = 1,0053$
»	200° C.	$\gamma_1 = 1,065$

Ora, una relazione a tre costanti del tipo consueto :

$$(12) \quad \gamma_1 = a + b t + c t^2$$

si presta bene per esprimere γ_1 con discreta precisione (sufficiente per il calcolo della (4)) in un intervallo di temperatura, fra 0° C. e 250° C., che copre i bisogni della tecnica delle macchine a vapore. I valori delle tre costanti sono :

$$\begin{array}{l} \text{Se la temperatura che figura nella} \\ (12) \text{ è quella « assoluta »} \end{array} \left\{ \begin{array}{l} a = + 1,3419 \\ b = - 0,002085 \\ c = + 0,00000317 \end{array} \right.$$

$$\begin{array}{l} \text{Se invece la temperatura che figura} \\ \text{nella (12) è quella « centigrada »} \end{array} \left\{ \begin{array}{l} a = + 1,0090 \\ b = - 0,000354 \\ c = + 0,00000317 \end{array} \right.$$

¹⁾ I dettagli del quale, qui omessi per brevità, saranno resi noti in una prossima occasione.

²⁾ Ludin. *Inaug. Diss. Zürich*, 1895; — Dieterici. *Ann. d. Phys.*, 1905, 16, p. 593; — Barnes. *Phil. Trans.*, 1902, 199, A., p. 55; — Davis. *Steam Tables*, 1912. p. 81; — Barnes e Callendar. *Phil. Trans.*, 1913, 212, A., p. 1. La maggior parte degli altri lavori, anche di grandissimo valore, non va oltre i 100°.

³⁾ *Univ. Illinois Bulletin*, vol. XII, n. 1.

L'integrale che figura nella (4) assume la forma (essendo T la temperatura assoluta):

$$(12') \quad \int_{T_1}^{T_2} \gamma_1 \frac{dT}{T} = 3,093 \log_{10} \frac{T_2}{T_1} - 0,002.085 (T_2 - T_1) + \\ + 0,000.001.585 (T_2^2 - T_1^2) .$$

È facile verificare che la differenza fra i risultati che dà questa formola e quelli che si ottengono facendo la consueta ipotesi, certamente meno approssimata, che γ_1 sia costante ed eguale ed 1,013, superano molto frequentemente il 2 per cento, per poco che una delle due temperature estreme sia alquanto elevata. Ed a questo proposito, si deve ricordare che recenti discussioni presso la « Institution of Electrical Engineers » di Londra, hanno messo in luce la probabilità che in avvenire la tecnica delle macchine a vapore si orienti sempre più decisamente verso l'impiego delle alte temperature e delle alte pressioni iniziali.

**Andamento di x e T lungo trasformazioni isentropiche.
Il principio della “ proporzionalità delle variazioni di titolo „.**

6. — Il calcolo dell'andamento di x in funzione di T durante una isentropica non presenta speciali difficoltà, in base all'impiego della (4), delle varie tabelle riassuntive le 'proprietà termiche dei vapori saturi e delle formole ed avvertenze contenute nelle pagine che precedono. Ma ove si tratti di ripeterlo, come accade sovente, un gran numero di volte, la sua laboriosità dà luogo ad una tale mole di calcoli numerici, che, d'ordinario, si rinuncia a questa via; si spiegano così, se pure non si giustificano, i tentativi fatti per trovare formole o procedimenti empirici, analitici o grafici, i quali, se danno luogo a calcoli più semplici, conducono però ad approssimazioni sempre scarse e talvolta difficilmente prevedibili.

Ora, questo empirismo si può *completamente evitare* ove si tenga conto di alcune proprietà geometriche della equazione differenziale (3) delle trasformazioni isentropiche.

La (3), difatti, aggruppando i termini in modo un po' diverso, si può anche scrivere:

$$(13) \quad \frac{dx}{dT} - x \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{r} \frac{dr}{dT} \right) + \frac{\gamma_1}{r} = 0.$$

Essa è, dunque, *considerando* x *come una funzione di* T , una equazione *lineare*; e ragioni di carattere fisico e di origine sperimentale permettono di affermare che le espressioni

$$\frac{1}{T} - \frac{dr}{r \cdot dT} \quad \text{e} \quad \frac{\gamma_1}{r},$$

che vi compaiono, sono funzioni finite e continue di T in tutto il campo di variabilità che interessa di considerare, ad eccezione dei limiti estremi (zero assoluto, temperatura critica). Gli integrali particolari della (13) cioè della (3), godono allora della seguente proprietà geometrica. Siano (fig. 1) $ABCD$, $A'B'C'D'$, MN tre curve integrali particolari della

Fig. 1.

(13); e si conduca una qualunque parallela BMB' all'asse delle ordinate, sulla quale le tre curve determinano tre se-

gmenti: BB' , BM , MB' . Il rapporto di due qualunque di questi tre segmenti dipende esclusivamente dai valori delle tre costanti arbitrarie corrispondenti alle tre curve; esso è dunque indipendente dalla posizione della retta BB' , cioè dalla variabile T . Conducendo allora una seconda parallela qualsiasi, CC' , si avrà:

$$(13') \quad \frac{CN}{CC'} = \frac{BM}{BB'}.$$

Questa proprietà si lascia facilmente sfruttare allo scopo sopra accennato, in quanto dà luogo a quello che si può chiamare « il principio della proporzionalità delle variazioni di titolo », che non risulta sia stato ancora messo in evidenza.

Si supponga, difatti, di conoscere due, quali che siano, delle curve integrali della fig. 1, per es. $ABCD$, $A'B'C'D'$; cioè di conoscere una serie sufficientemente numerosa di coppie di valori di x e di T (o di aver costruito nel piano x , T le due curve); e di voler calcolare per punti (o di voler disegnare) una terza curva integrale qualsiasi, determinata dalla condizione di passare per un punto fissato M ; problema evidentemente identico a quello di calcolare l'andamento di x in funzione di T lungo una isentropica passante per uno stato (x_M, T_M) determinato del miscuglio. Poichè in corrispondenza ad una qualunque altra temperatura T_N vale una relazione come la (13'), se ne deduce immediatamente (indicando con X le ascisse dei punti delle curve fondamentali e con x quelle dei punti della terza curva):

$$(13'') \quad x_N = X_C - (X_B - x_M) \frac{X_C - X_{C'}}{X_B - X_{B'}}.$$

Mediante il principio della proporzionalità delle variazioni di titolo, il calcolo di una terza trasformazione qualsiasi è dunque ridotto alla maggior semplicità; tanto più che, una volta note le due prime curve, che si possono chiamare *fondamentali*, possono essere preparate una volta per sempre anche le differenze come $(X_C - X_{C'})$ e $(X_B - X_{B'})$.

Le tabelle II e III ¹⁾, riferentisi rispettivamente all'*acqua* ed all'*anidride solforosa*, dànno un ovvio esempio di come possano essere predisposti gli elementi per questi calcoli. Nella seconda di esse (tab. III) le due trasformazioni fondamentali passano rispettivamente per lo stato $X = 1$, $T = 273^\circ + 40^\circ$, e per lo stato $X' = 0$, $T' = 273^\circ + 40^\circ$; sono anche date le differenze $(X - X')$ ed i valori delle pressioni di vapore saturo corrispondenti ai vari valori di T ; infine, per facilitare le interpolazioni, sono anche date le differenze fra i successivi valori delle grandezze p , X , X' , $(X - X')$. La tabella si estende fra -30° e $+40^\circ$ (ciò che è sufficiente per le macchine refrigeranti); essa è stata calcolata in base ai dati sperimentali riportati nella *Technische Thermodynamik* di Zeuner, tenuto conto però, per ciò che riguarda γ_1 , delle relazioni (11') ed (11'').

L'altra tabella è analoga; ma per ovvie ragioni i vari punti delle curve corrispondono a valori interi non della temperatura, bensì della pressione di vapore saturo (valutata in kg. per cm.²); la tabella si estende fra 25 kg. per cm.² ($t = 223$ C.) e 0,04 kg. per cm.² ($t = 28^\circ,6$ C.^o); essa è stata calcolata in base ai dati dello Schüle ²⁾, tenuto conto della (12'') per ciò che riguarda γ_1 . Le isentropiche fondamentali passano per $X = 1$, $p = 25$ kg. per cm.² e per $X' = 0$, $p' = 25$ kg. per cm.²

L'uso delle tabelle non richiede speciali chiarimenti. Se, ad es., si volesse determinare quale è il titolo x di un miscuglio di acqua e vapore saturo allorchè, partito dallo stato $x = 0,92$, $p = 15$ kg. per cm.² è giunto isentropicamente alla pressione di 1 kg. per cm.², la (13''), in relazione alla figura 1 ed alla tabella II, darebbe subito:

$$x = 0,828 - (0,962 - 0,920) \frac{0,622}{0,905} = 0,799.$$

¹⁾ Vedi in fin di volume.

²⁾ *Z. Ver. Deutsch. Ing.*, 1911.

Quanto alle eventuali interpolazioni, le tabelle sono fatte in modo che esse riguardino solo l'ultima cifra del risultato.

6. — Ove la curva rappresentante l'andamento di x in funzione di T debba essere effettivamente tracciata, torna utile un'altra proprietà geometrica della (13).

Estendendo una proprietà trovata già da tempo da Weyr e da Picard per le curve integrali di una equazione di Riccati, il Pascal ha dimostrato ¹⁾, nel 1909, che se si considera l'equazione differenziale:

$$(14) \quad y' = P_n(y)$$

dove $P_n(y)$ è il simbolo di un polinomio di grado n in y , con coefficienti funzioni della variabile x , le tangenti alle curve integrali nei punti di eguale ascissa inviluppano una curva che è pure di grado n . La (13) è un caso molto particolare della (14); ed è facile constatare che tutte le tangenti alle curve $x = x(T)$ nei punti di eguale ascissa (cioè corrispondenti a temperature o pressioni eguali) passano per un medesimo punto ²⁾. Così, nella figura 1 passano per uno stesso punto F le tangenti alle quattro curve nei punti B , M , E , B' . Le coordinate dei punti come F sono facilmente calcolabili in base alla (15''') (si venga la nota a piè di pagina);

¹⁾ *Rend. Acc. Lincei*, 1909, II, pag. 303.

²⁾ Le coordinate di questo punto si calcolano facilmente, in corrispondenza ad ogni valore della ascissa. L'equazione della tangente ad una delle curve integrali particolari della (13), nel punto di coordinate x_0 , T_0 , è:

$$(15) \quad x - x_0 = (T - T_0) \left[x_0 \left(\frac{1}{T_0} - \frac{dr_0}{r_0 \cdot dT_0} \right) - \frac{\gamma_{1,0}}{r_0} \right]$$

la quale, ponendo per brevità:

$$a_0 = \frac{1}{T_0} - \frac{dr_0}{r_0 \cdot dT_0} \quad ; \quad b_0 = \frac{\gamma_{1,0}}{r_0}$$

assume la forma:

$$(18') \quad x - (a_0 x_0 - b_0) T = x_0 - (a_0 x_0 - b_0) T.$$

ma la loro posizione potrebbe anche venir determinata ovviamente per via grafica dato che si conoscono le due curve fondamentali. È chiaro come la conoscenza dei punti F, faciliti il tracciamento delle curve $x = x(T)$. Per il valore aqueo, ecco alcune posizioni di F in corrispondenza a diversi valori della ascissa t .

Per $t=220^{\circ},8$, cioè $p=24$ kg. per cm^2 . : $x=0,621$; $t=-35^{\circ},8$
 » $t=158^{\circ},1$, » $p=6$ » : $x=0,549$; $t=-106^{\circ}$
 » $t=99^{\circ},1$, » $p=1$ » : $x=0,511$; $t=-173^{\circ},5$
 » $t=45^{\circ},4$, » $p=0,1$ » : $x=0,428$; $t=-199^{\circ},5$.

7. — La semplicità con la quale il principio della proporzionalità delle variazioni di titolo permette di calcolare l'andamento esatto di x in funzione di T , toglie pressochè ogni interesse ai tentativi di trovare delle relazioni di tipo semplice fra x e T , oppure fra x e p , valevoli sia pure entro certi limiti.

Ma, ad ogni modo, per il vapore si verifica una proprietà semplice che non risulta sia stata, neppure essa, ancora segnalata: *Per pressioni comprese fra 25 kg. per cm^2 . e 0,04 kg. per cm^2 . (cioè per temperature fra $+225^{\circ}$ e circa $+30^{\circ}$ C.) e per titoli non minori di circa $2/3$ (nel quale campo di variabilità sono comprese tutte le espansioni isentropiche motrici delle macchine termiche), i tratti di curva rappresentanti*

La equazione della tangente in un altro punto x'_0 , T_0 di un'altra curva sarà, analogamente (essendo rimasto invariato T_0 , anche a_0 , b_0 conservano gli stessi valori):

$$(15'') \quad x - (a_0 x'_0 - b_0) \cdot T = x'_0 - (a_0 x'_0 - b_0) \cdot T_0.$$

E le coordinate dal punto d'incontro di queste due tangenti (15'), (15'') risultano:

$$(15''') \quad x = \frac{b_0}{a_0} \quad ; \quad T = \frac{T_0 a_0 - 1}{a_0}$$

naturalmente indipendenti dai valori delle ordinate x_0 , x'_0 .

l'andamento di x in funzione di T si confondono sensibilmente con segmenti rettilinei, i quali, prolungati, convergono tutti nel punto di coordinate $x = 0,50$, $T = 140^\circ$ (assoluti). Ognuna delle rette delle quali i segmenti fanno parte è perciò determinata ove si conosca un solo altro punto, cioè uno solo degli stati per i quali il miscuglio passa nel trasformarsi. Detto x_1 , T_1 questo stato, ed x , T i valori correnti delle variabili, la equazione della retta si scrive:

$$(16) \quad x = x_1 - \frac{x_1 - 0,50}{T_1 - 140^\circ} \cdot (T_1 - T)$$

ed anche, introducendo le temperature centigrade t_1 , t :

$$(16') \quad x = x_1 - \frac{x_1 - 0,50}{t_1 + 133^\circ} \cdot (t_1 - t).$$

Entro i limiti sopra indicati, questa relazione empirica, evidentemente assai comoda, conduce ad errori che raramente giungono all'otto per mille, come appare dalla tabella IV, la quale riassume alcune verifiche delle (16).

TABELLA IV.

Temperatura centigrada t	Pressione p (kg./cm. ²)	Valore di x		Errore relativo
		approssimato (relazione 16')	esatto (relazione 13') tab. II.	
1. ^o caso: $t = 169^{\circ},6$ ($p = 8$ kg./cm. ²), $x = 1$.				
132 ^o ,9	3	0,939	0,932	0,75 %
99 ^o ,1	1	0,883	0,879	0,45 %
45 ^o ,4	0,10	0,795	0,797	0,25 %
2. ^o caso: $t = 223^{\circ}$ ($p = 25$ kg./cm. ²), $x = 1$.				
197 ^o ,4	15	0,964	0,962	0,21 %
169 ^o ,6	8	0,925	0,925	0
132 ^o ,9	3	0,873	0,874	0,11 %
99 ^o ,1	1	0,826	0,828	0,24 %
45 ^o ,4	0,10	0,752	0,756	0,53 %
3. ^o caso: $t = 223_0$ ($p = 25$ kg./cm. ²), $x = 0,800$.				
197 ^o ,4	15	0,778	0,781	0,38 %
132 ^o ,9	3	0,724	0,733	1,10 %
45 ^o ,4	0,10	0,650	0,655	0,77 %

Andamento di v e di p lungo trasformazioni isentropiche.

II « principio della proporzionalità delle variazioni di volume ».

8. — La via che sembra più naturale seguire per dedurre dalla (4) una relazione fra le nuove variabili v e p , è quella di sostituire nella (4), oppure nelle (3) e (13), ad x e T le loro espressioni mediante le nuove variabili, espressioni ricavate dalle note relazioni :

$$(17) \quad v = \sigma x (s - \sigma)$$

$$(17') \quad p = f(T)$$

nelle quali σ ed s rappresentano i volumi specifici (funzioni della temperatura) del liquido saturo e del vapore saturo, ed $f(T)$ rappresenta, simbolicamente, la relazione biunivoca che sussiste fra p e T . Disgraziatamente, non si conosce per $f(T)$ alcuna espressione, derivante da considerazioni razionali, che valga con sufficiente approssimazione per i diversi fluidi ed entro intervalli abbastanza estesi di temperatura; e la stessa cosa deve ripetersi per le relazioni fra σ e T , e fra s e T . Utilizzando perciò, allo scopo accennato, le espressioni empiriche che in varie occasioni sono state proposte per alcuni fluidi, si verrebbe a trasformare la (4) (a parte le difficoltà analitiche) in una equazione indubbiamente *empirica* e complicata, poco soddisfacente, prevedibilmente, sia dal lato concettuale che da quello di eventuali calcoli numerici.

Rinunciando allora a questa via, si è cercato, come si fa d'ordinario in tanti altri campi delle scienze pure ed applicate, se per caso la relazione fra v e p , implicitamente individuata dalla (4) e dalle (17), non poteva essere rappresentata da una qualche espressione di tipo semplice. Ora, prima di esaminare le conclusioni di questi studi, vogliamo chiarire che si è avuto nettamente torto di rinunciare a trarre dalla (4), o dalla (3), qualche cosa di rigoroso e di molto utile.

Le proprietà, difatti, illustrate nel §§ 5 e 6 e che si sono mostrate così utili, sono state dedotte unicamente in base alla *forma* della equazione differenziale (13), cioè della (3). Ora, la (13) si può scrivere per brevità:

$$(18) \quad \frac{dx}{dT} - ax + b = 0$$

dove i coefficienti a e b , di significato ovvio, sono funzioni unicamente di T . Ma dalla (17) si ricava:

$$(18') \quad x = \frac{1}{s - \sigma} \cdot v - \frac{\sigma}{s - \sigma} = mv - n$$

essendo m ed n funzioni solo della temperatura, cioè, per la (17'), solo della pressione. E, d'altra parte, la (17') si può scrivere, lasciando completamente indeterminata la natura della dipendenza: $T = \varphi(p)$. Se allora, mediante questa ultima relazione e la (18'), si trasforma la (18) introducendovi le nuove variabili, si constata subito che, per essere lineare la (18') e per essere T funzione solo di p , la nuova equazione in v e p conserva la stessa forma di equazione *lineare*:

$$(19) \quad \frac{dv}{dp} + Av + B = 0$$

essendo A e B delle funzioni solo di p , definite dalle seguenti relazioni:

$$(19') \quad A = \frac{m'}{m} - a_1 \cdot \varphi'$$

$$(19'') \quad B = a_1 \cdot n + b_1 - \frac{n'}{\varphi'}$$

nelle quali si è indicato con a_1, b_1 ciò che diventano le a e b della (18) ove si faccia la sostituzione $T = \varphi(p)$; e φ', m', n' sono le derivate prime delle corrispondenti funzioni rispetto l'unica variabile, la p , dalla quale possono dirsi dipendenti.

Se ne conclude che, qualunque sia il modo nel quale p, s, σ dipendono da T , purchè naturalmente siano verificate

certe condizioni che ragioni di carattere fisico e sperimentale inducono a ritenere sempre soddisfatte, ad eccezione degli estremi del campo di variabilità di T (zero assoluto, temperatura critica), valgono senz'altro nei riguardi della relazione fra v e p proprietà analoghe a quelle accennate (§§ 5 e 6) a proposito della relazione fra x , T . E cioè (fig. 2):

1. — Se $ABCD$, MN , $A'B'C'D'$ sono tre curve rappresentanti tre trasformazioni isentropiche, quali che siano,

Fig. 2.

di un miscuglio (cioè tre curve integrali particolari della (19)), e si conducono due rette $B'B$, $C'C$ parallele all'asse delle v , vale la relazione (« principio della proporzionalità delle variazioni di volume »):

$$(20) \quad \frac{CN}{CC'} = \frac{BM}{BB'}.$$

2. — Se nei punti come B' , M , B ,..... nei quali una medesima parallela all'asse dei v taglia il fascio delle infinite trasformazioni isentropiche, si conducono le tangenti alle rispettive curve, queste tangenti passano per un medesimo punto F , la cui posizione dipende solo da quella della retta secante.

9. — Il principio della proporzionalità delle variazioni di volume si lascia facilmente utilizzare, come già il principio analogo riguardante le variazioni di titolo, per il calcolo dell'andamento di v in funzione di p .

Ove siano note due trasformazioni isentropiche del miscuglio (per es., le $A B C D$, $A' B' C' D'$ della fig. 2) e sia dato un punto M (v_M , p_M) di una terza trasformazione, da calcolare, la (20) diventa, per ogni altro punto N (indicando con lettere maiuscole le coordinate delle due curve fondamentali e con minuscole quella della curva da calcolare):

$$(21') \quad v_N = V_C - \left(V_B - v_M \right) \cdot \frac{V_C - V_{C'}}{V_B - V_{B'}}$$

la quale risolve completamente il problema, purchè sussidiata da tabelle come le II e III (o da grafici equivalenti). La tabella V ¹⁾, relativa al vapore acqueo, costituisce appunto un esempio di tali tabelle per l'uso della (20'); la avvertenza da avere nel predisporle è quella di renderle più fitte, per così dire, man mano che le pressioni diminuiscono, a causa del forte aumento che subiscono generalmente i volumi specifici dei vapori saturi; si rendono così meno frequenti e meno importanti i casi di interpolazione. Può anche convenire, per pressioni relativamente molto basse, di trasformare le tabelle in grafici.

L'uso della tabella V è affatto simile a quello delle tabelle II e III; le due serie di cifre ²⁾ contenute nelle colonne

¹⁾ Vedi in fine di volume.

²⁾ A causa delle già accennate incertezze sopra i dati sperimentali relativi al comportamento del vapore acqueo (come, del resto, per gli altri

intestate V e V' si riferiscono alle due stesse trasformazioni isentropiche già assunte come fondamentali nella tabella II; queste cifre danno i volumi in dm^3 di un grammo di miscuglio, ma rappresentano senz'altro anche i volumi in m^3 di un kg. di miscuglio. Così, se il miscuglio (1 gr.) parte dalle condizioni iniziali $p = 15$ kg. per cm^2 e $v = 0,125$ dm^3 (alle quali corrisponde il titolo 0,920), allorchè sarà giunto isentropicamente alla pressione di 1 kg. per cm^2 , avrà un volume dato da :

$$v = 1,425 - \left(0,130 - 0,125 \right) \frac{1,07}{0,121} = 1,38 \text{ dm}^3.$$

Quanto, poi, alla proprietà della convergenza delle tangenti nei punti, delle varie curve, aventi una stessa p , essa può venire utilizzata nel tracciamento delle curve come è stato accennato nel § 6.

10. — Si può immaginare anche un altro metodo generale semplice per la determinazione delle variazioni di volume lungo trasformazioni isentropiche; esso riposa sull'impiego di uno speciale diagramma da costruirsi, fluido per fluido, una volta per tutte, nel quale le ascisse siano i valori della entropia del miscuglio (contata da uno zero convenzionale) e le ordinate i valori del volume (fig. 3) ¹).

La parte del diagramma che qui interessa è limitata dalle linee del liquido saturo e del vapore saturo secco, che si riuniscono (con tangente comune) in corrispondenza dello stato critico. Se si passa *isotermicamente* dal liquido al vapore secco, l'entropia del miscuglio varia linearmente in funzione dei va-

vapori) l'approssimazione delle cifre contenute nelle colonne intestate V , V' , $V - V'$ non può ritenersi superiore, in generale, al 0,5 per cento. È stata tuttavia aggiunta spesso anche una quarta cifra significativa, a titolo di indicazione e specialmente per i casi di interpolazione (a pressioni non troppe basse).

¹) Vedi in fin di volume.

lori successivamente assunti dal titolo, cioè (relazione (17)) di quelli del volume del miscuglio. Nella figura 3, che si riferisce all'*anidride carbonica* (e che è stata costruita dallo scrivente in base ai dati sperimentali di Amagat e di Mollier), sono stati tracciati alcuni dei seguenti rettilinei rappresentanti le accennate trasformazioni, per temperature variabili di 5° in 5° . I volumi si intendono in cm^3 per gr. di miscuglio (od in dm^3 per kg.); è stata assunta eguale a zero l'entropia (s) del liquido saturo alla temperatura di 0°C. , e le sue variazioni sono state calcolate, adottando come unità di calore la piccola caloria, per gr. di miscuglio (le stesse cifre indicano anche le variazioni di entropia per ogni kg. di miscuglio, ove per unità di calore si adotti la grande caloria). Così, quando il liquido saturo dalla temperatura di -10° ($v = 1,04 \text{ cm}^3$, $s = -0,019$ unità) si trasforma completamente in vapore saturo, il volume diventa $v = 14,3 \text{ cm}^3$ e l'entropia diventa $s = +0,215$. Riunendo poi (linee tratteggiate) tutti i punti ai quali corrispondono eguali valori del titolo, si completa utilmente il diagramma; le linee del liquido e del vapore saturo sono evidentemente le linee $x = 0$, $x = 1$.

La osservazione ovvia che le trasformazioni isentropiche sono rappresentate in questo diagramma da parallele all'asse delle ordinate, rende superflue speciali delucidazioni sull'impiego di questo diagramma, del quale non pare sia stata mai messa in evidenza la grande utilità.

Se, ad es., si avesse un miscuglio alla temperatura di $+20^\circ$, titolo 0,95 (il diagramma indica $v = 5,03 \text{ cm}^3$ gr., $s = 0,1655$) e lo si facesse espandere, il diagramma indicherebbe che quando la temperatura fosse diventata 0° , oppure -25° , il volume sarebbe diventato, rispettivamente, cm^3 8,68 e cm^3 17,66; ed il titolo, sempre rispettivamente, 0,815 e 0,76.

Non occorre aggiungere che le isoterme rettilinee della figura 3 sono anche *isobare*, sicchè si sarebbero potute tracciare in corrispondenza ad una determinata serie di valori della pressione (anzichè della temperatura) del miscuglio.

11. — Ove oggi occorra rappresentare analiticamente la dipendenza fra p e v durante una isentropica del *vapore acqueo*, viene universalmente adottata (in luogo di quella, pressochè inadoperabile, che potrebbe ottenersi combinando la (4) con (17), e per le ragioni accennate nel § 8) la relazione proposta da Rankine:

$$(21) \quad p \cdot v^m = \text{cost.}$$

nella quale l'esponente m , costante per ciascuna trasformazione, va fissato come segue (Zeuner), trasformazione per trasformazione, in base al titolo iniziale del miscuglio che si trasforma (purchè non inferiore a circa 0,7):

$$(21') \quad m = 1,035 + \frac{x_1}{10}.$$

Ora, per quanto non si possa essere troppo esigenti con relazioni empiriche che si propongono unicamente di rappresentare numericamente i fatti sperimentali, non pare tuttavia possibile giustificare in alcun modo l'uso, non solo comune, ma addirittura generale, di relazioni come la (21') le quali *contengono implicitamente una netta contraddizione*; in quanto, mentre affermano (per la stessa loro forma) che l'esponente della (21) dipende dal titolo, non tengono poi conto delle grosse variazioni che il titolo subisce durante la trasformazione e delle sue inevitabili ripercussioni sul valore dell'esponente ¹⁾.

Si supponga, difatti, di avere del vapore acqueo (titolo I) alla pressione di 12 kg./cm.², che venga fatto espandere fino

¹⁾ Questa osservazione, e le considerazioni che seguono, furono in massima elaborate dallo scrivente fin dal 1911, in occasione del corso di Fisica Tecnica da lui svolto nella R. Scuola Ingegneri di Roma. A tutto oggi, esse non compaiono ancora, per quanto è noto allo scrivente, in nessuna delle pubblicazioni generali o speciali che citano od usano della (21); ad eccezione del trattato di Termodinamica del Bouasse (edito nel 1913), nel quale, però, è unicamente fatto cenno sommario dei risultati contraddittori ai quali la (21') conduce, ma non del modo, che qui verrà accennato, di togliere utilmente la contraddizione.

alla pressione di 0,1 kg./cm.². Allorchè il miscuglio passa per le pressioni di 5 e di 1 kg./cm.², ad es., il titolo è diventato rispettivamente (§ 5) 0,943 e 0,864. Ora, se si considera l'intera espansione, ad m deve essere dato, per la (21'), il valore 1,135; ma se si considerasse l'espansione solo a partire dalle pressioni di 5 o di 1 kg./cm.², si dovrebbero dare ad m , rispettivamente, i valori 1,129 (ponendo $x = 0,943$ nella (21'), ed 1,121. Eppure, queste due ultime trasformazioni non sono che una parte della intera espansione; la (21') conduce dunque ad attribuire esponenti *differenti* (cioè, equazioni diverse) ad un *medesimo* tratto di trasformazione, a seconda che lo si considera a sè, oppure come parte di altre trasformazioni più estese. Nè sono trascurabili le conseguenze puramente numeriche di questa contraddizione di carattere concettuale; in quanto, data la forma della (21), è chiaro quali forti ripercussioni sopra i valori delle variabili possano avere variazioni anche piccole dell'esponente m .

In realtà, la (21') è stata proposta ¹⁾ in base allo studio quantitativo di trasformazioni fra limiti di pressione di gran lunga più ristretti di quelli che oggi accade normalmente di considerare; sicchè, si presenta la necessità di chiarire: *a)* sino a che punto la equazione di Rankine sia atta a rappresentare nei limiti che *oggi* interessano, le trasformazioni del vapore acqueo; *b)* che cosa si debba sostituire alla (21') per la determinazione dell'esponente m , oppure quale altra forma si debba dare alla (21), nel caso che la forma di Rankine risulti inadatta.

Fra i vari modi nei quali il primo punto può essere chiarito, il migliore sembra quello, da tempo indicato dallo scrivente ²⁾, dei *piani logaritmici ausiliari ad assi obliqui*, il quale si fonda (oltrechè sul fatto che in un piano cartesiano nel

¹⁾ Zeuner, *Technische Thermodynamik*, 1906, vol. II, p. 78.

²⁾ Bordoni, *Annali Soc. Ing. Arch. Ital.*, 1913, 1.º gennaio e 15 febbraio.

quale le ascisse e le ordinate siano rispettivamente $\log. v$ e $\log. p$, le relazioni del tipo della (21), *politropiche*, sono rappresentate da linee rette la cui direzione dipende dal valore dell'esponente m) sulla osservazione che *le variazioni di direzione delle rette*, che in questi piani rappresentano le (21), *corrispondenti a determinate variazioni dell'esponente m* , *dipendono a loro volta dall'angolo degli assi*; e possono quindi essere rese relativamente maggiori, cioè più facilmente apprezzabili, dando valori convenienti a questo angolo. Trasportando, dunque, una determinata trasformazione in un piano logaritmico ed assi convenientemente obliqui, essa potrà tanto meglio essere rappresentata da una equazione come la (21) quanto più il suo andamento si avvicinerà a quello rettilineo; la direzione della linea determinerà senz'altro l'esponente da adottare. È appunto questo che è stato fatto dallo scrivente mediante un piano logaritmico appositamente disegnato, avente l'unità rappresentata da 50 cm. ed un angolo fra gli assi di 30° ; e per trasformazioni estendentisi fra 25 e 0,1 kg./cm² e comprendenti tutta la serie dei valori possibili del titolo iniziale (alla pressione più alta) di decimo in decimo fra $x = 0$ e $x = 0,6$ e di mezzo decimo in mezzo decimo per $x > 0,6$. Ne è risultato:

a) La (21) si presta realmente bene, *purchè l'esponente m sia convenientemente scelto*, a rappresentare le trasformazioni isentropiche del vapore acqueo finchè il titolo del miscuglio si mantiene alto. In particolare, dando ad m il valore più opportuno, l'errore che si commette calcolando v con la (21) non supera (in tutto l'intervallo 25 — 0,1 kg./cm²) l'1,9 % se il titolo iniziale (alla pressione alta) è eguale all'unità; scende all'1,6 % ed all'1,1 % se il titolo iniziale è eguale, rispettivamente, a 0,9 ed a 0,8; e risale gradatamente all'1,2 %, all'1,5 % ed al 2,5 % quando il titolo iniziale (sempre a pressione alta) scende a 0,7, 0,6 e 0,5. Considerando espansioni meno prolungate, quali capitano di frequente, l'approssimazione è maggiore; specie poi se le trasformazioni non si

prolungano fino alle bassissime pressioni (qualche decimo di atmosfera, o meno) alle quali, soprattutto, comincia a verificarsi il lieve scostarsi delle linee isentropiche dall'andamento rettilineo. Sicchè, accettando una approssimazione minima dell'ordine del 2 per cento, la (21) è adoperabile, *per titoli non inferiori ad un mezzo, fra circa 25 e 0,1 kg./cm.²*; in un campo, dunque, ben più vasto di quello che viene generalmente indicato ¹⁾;

b) L'approssimazione notevole raggiungibile con l'uso della (21) è interamente subordinata alla scelta, caso per caso, del valore più conveniente per l'esponente m . Ora, la stessa circostanza che la (21) rappresenta bene le trasformazioni isentropiche, dimostra che il valore più conveniente di m dipende simultaneamente dal titolo e dalla pressione (o dalla temperatura); e che, anzi, ne dipende in modo che abbiano compensarsi sensibilmente delle variazioni simultanee di x e di p del tipo di quelle che avvengono lungo trasformazioni isentropiche. Non sarebbe difficile elaborare delle espressioni empiriche che traducevano con discreta approssimazione una dipendenza di questo genere; ma per non aggiungere empirismo ad empirismo ed approssimazione ad approssimazione si ritiene preferibile seguire un'altra via.

Il diagramma costruito nel piano logaritmico ad essi obliqui poc'anzi citato dà modo di determinare, con precisione non inferiore a quella dei dati sperimentali sul comportamento dei vapori, il valore di m che più conviene ad ogni trasformazione isentropica: valore che rimane costante per ogni trasformazione, cioè per tutte le coppie di valori di x e di p (o di T) che individuano i successivi stati per i quali il miscuglio passa. E poichè per ogni stato passa una isentropica, ed una sola, si può pensare di costruire un diagramma a tre dimensioni

¹⁾ È immediato verificare che la (21), cioè le *politropiche* in genere, soddisfano alla (19); sicchè per il calcolo delle politropiche possono utilizzarsi proprietà analoghe a quelle enunciate nel § 8; ma è ancora più semplice l'uso dei piani logaritmici ausiliari.

nel quale due delle coordinate siano il titolo e la pressione del miscuglio, e la terza coordinata sia il valore di m che meglio conviene alla isentropica passante per lo stato individuato dalle prime due. Questo diagramma solido si può poi rappresentare in un piano x, p mediante l'andamento delle linee luogo dei punti ai quali corrispondono valori eguali dell'esponente m .

La figura 4 ¹⁾ rappresenta appunto un diagramma di questo genere, calcolato per il valore acqueo e limitato al campo in cui la (21) si mantiene adoperabile. La vicinanza delle linee $m = \text{cost.}$ è tale, da permettere le interpolazioni, anche senza ricorrere a misure, con un errore sicuramente inferiore a 0,001. Ad es., alla isentropica passante per lo stato $x = 0,96$; $p = 20 \text{ kg./cm.}^2$ spetterebbe l'esponente $m = 1,124$. La (21) dà allora modo di calcolare che se l'espansione venisse prolungata sino $0,1 \text{ kg./cm.}^2$, il volume di un gr. del miscuglio sarebbe eguale a $\text{dm.}^3 10,99$; e poichè il valore esatto del volume finale è (tabelle II, V) di $\text{dm.}^3 11,09$, l'errore inerente all'uso della (21) è, in questo caso, del 0,9 % circa. La (21') di Zeuner avrebbe invece indotto ad assumere $m = 1,131$; e ne sarebbe risultato un volume finale di soli $\text{dm.}^3 10,60$, con un errore *quintuplo* (4,5 %) del precedente ²⁾.

¹⁾ Vedi in fin di volume.

²⁾ A proposito dei valori dell'esponente m e dello studio sperimentale dei fenomeni che avvengono nelle macchine termiche e refrigeranti per mezzo di diagrammi rilevati con indicatori del tipo Watt e con manografi del tipo Carpentier, non è inutile far osservare che l'esatto riferimento degli ottenuti diagrammi p, v ai loro assi ha una importanza generalmente insospettata. Per una curva dell'andamento delle isentropiche dei vapori saturi il collocare la curva alquanto più vicina del vero all'asse delle ordinate ha per effetto una apparente diminuzione dell'esponente m ; effetto analogo produce l'allontanamento dall'asse delle ascisse.

Date le dimensioni dei diagrammi forniti dai tipi consueti di apparecchi, è facile calcolare che una incertezza, dell'ordine di 0,002 nel valore di m (incertezza che ha già conseguenze ben apprezzabili) corrisponde ad una incertezza, nella posizione di uno degli assi di riferimento, dell'ordine di un quinto di millimetro; dell'ordine, cioè, della grossezza del segno tracciato dalla penna o dalla punta scrivente.

12. — Per quanto la (21) venga esclusivamente consigliata per il valore acqueo, pure il metodo della verifica in un conveniente piano logaritmico ad assi obliqui dimostra nettamente che la (21) si presta bene anche per molti fluidi, per poco che non si voglia giungere nè vicinissimo alla temperatura critica, nè vicinissimo a quella di solidificazione. In particolare, lo scrivente ha verificato con speciale cura la applicabilità della (21) per due fluidi impiegati negli impianti di refrigerazione, la *Anidride solforosa* e la *Ammoniaca*, nei limiti nei limiti nei quali d'ordinario interessa il loro comportamento, e cioè fra -30° e $+40^{\circ}$. La stessa verifica ha invece dato risultato negativo, come era prevedibile, per l'*Anidride Carbonica* (temp. critica: $+31^{\circ},35$).

I valori che occorre dare, nel caso si tratti di Anidride Solforosa, all'esponente m , a seconda dei valori del titolo e della pressione (o temperatura), sono riassunti nel diagramma fig. 5, affatto analogo, come genesi e come uso, alla fig. 4.

L'errore che si commette adottando gli esponenti precisati dalla fig. 5 ⁴⁾ (nella (21)) per l'Anidride Solforosa, non supera il 0,4 % se il titolo iniziale (a $+40^{\circ}$) è eguale all'unità e per trasformazioni che si estendano fra $+40^{\circ}$ e -30° ; sale al 0,9 % se il titolo iniziale (sempre a $+40^{\circ}$) è 0,8; e sale ancora, all'1,6 %, al 2,4 % ed al 3,5 %, per titoli iniziali (che raramente occorre di considerare) rispettivamente eguali (a $+40^{\circ}$) a 0,6, 0,5, 0,4. L'errore è naturalmente minore per trasformazioni meno prolungate.

⁴⁾ Vedi in fin di volume.