
SULLA DILATAZIONE TERMICA DEI LIQUIDI A DIVERSE PRESSIONI ; STUDIO
SPERIMENTALE DEL DOTT. GIOVAN PIETRO GRIMALDI ¹⁾.

(Riassunto dell' Autore).

Metodo sperimentale. — Scopo del lavoro è quello di determinare i coefficienti di dilatazione dei liquidi a varie pressioni, e di verificare alcune formule teoretiche. Le ricerche in questa prima parte furono eseguite con l'ossido di etile a pressioni varianti da 1^m a 25^m di mercurio ed a temperature comprese fra 0° e 105°.

Nell'apparecchio (*Tav. I, fig. 1*) costruito tutto in vetro e completamente chiuso (eccetto l'orificio *h*) la pressione veniva prodotta dall'elettrolisi dell'acqua acidulata contenuta nel manogeno *A* per mezzo dei due reofori *ll*, e per il tubo *cc*, si trasmetteva al *piezodilatometro* *Bdv* ed al manometro *CDn*. Il liquido da cimentare era contenuto per $\frac{1}{3}$ nel recipiente *B* (disegnato di profilo nella figura 2.); il rimanente di esso era stato riempito con una quantità pesata di mercurio: le dilatazioni si misuravano nei tre tubi *ddd* lunghi complessivamente 1^m,50 graduati e calibrati con ogni cura.

Il manometro, ad aria compressa, aveva un rigonfiamento in *D* destinato ad aumentarne la sensibilità senza aumentarne la

1) *Atti dell' Accademia Gioenia di Scienze naturali di Catania*, serie III, vol. XVIII, 1985.

lunghezza: con questa modificazione riusciva sensibile quanto uno di sette ad otto metri; esso era stato graduato e calibrato con la maggiore attenzione.

Riempito il recipiente B, mentre era capovolto, prima col mercurio pesato (per mezzo di una disposizione speciale che impediva la dispersione della benchè menoma quantità di esso) e poscia con l'etere, e raddrizzatolo, veniva saldato in *v* al rimanente dell'apparecchio. L'orificio *h* veniva chiuso con ceralacca fusa che resisteva perfettamente fino alle pressioni volute; per aprirlo, quando bisognava togliere la pressione, vi si dirigeva una corrente di vapor d'acqua calda.

Le variazioni di volume dell'etere con la temperatura e pressione venivano indicate dalla estremità libera del mercurio che scorreva nei tubi *d*.

Il recipiente B era circondato da un bagno con agitatore ove erano immersi un termometro a peso le cui costanti erano state determinate con cura ed un termometro campione del Müller, preventivamente calibrato.

Le esperienze venivano condotte nel seguente modo: si cominciava col riempire di acqua acidulata il manogeno A e si chiudeva il tubicino *h*, quindi decomponendola si otteneva la pressione voluta che si conservava a un dipresso costante, per tutta la serie delle esperienze. Le piccole variazioni prodotte nella pressione, sia dalla variazione della temperatura ambiente sia di quella dei liquidi contenuti nell'apparecchio venivano notate per tenerne conto nei calcoli.

Circondato in seguito il piezodilatometro, con la neve fondente, si leggeva la posizione del mercurio, e si sostituiva alla neve il bagno che veniva portato successivamente a temperature sempre crescenti, notando ogni volta la posizione del mercurio. Si teneva pure conto della temperatura dei cilindri M ed N che circondavano i tubi *ddd* ed il manometro.

La lettura della posizione del mercurio nei tubi *ddd* alle varie temperature e del termometro campione si facevano mediante cannocchiale: le pesate occorrenti per il termometro a peso e per la determinazione del volume delle varie parti dell'apparecchio vennero fatte mediante una bilancia Sartorius sensibile al $\frac{1}{10}$ di milligramma.

Nei calcoli, piuttosto lunghi e penosi occorrenti a determinare le dilatazioni si tenne conto di tutte le opportune correzioni.

Oltre il coefficiente di dilatazione anche il coefficiente di compressibilità del vetro del piezo-dilatometro venne espressamente determinato e se ne tenne conto nel calcolo; le variazioni del coefficiente di compressibilità del vetro con la pressione, essendo piccolissime, vennero trascurate.

Risultati. — Nella seguente tavola sono registrati i risultati delle esperienze in parola.

Temperatura	Δ alla pressione di				δ alla pressione di			μ	$\frac{dp}{dt}$ alla press. di		
	1 ^m	9 ^m	17 ^m	25 ^m	9 ^m	17 ^m	25 ^m		9 ^m	17	25 ^m
0°	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,001520	0,001475	0,001449	0,000207	7,34	7,13	7,00
10	0,01575	0,01538	0,01500	0,01475	0,001556	0,001533	0,001502	232			
20	0,03160	0,03113	0,03056	0,03010	0,001613	0,001600	0,001567	258	6,25	6,20	6,07
30	0,04550	0,04775	0,04698	0,04610	0,001690	0,001676	0,001644	286			
40		0,06505	0,06405	0,06302	0,001805	0,001780	0,001753	316	5,71	5,66	5,54
50		0,08413	0,08287	0,08150	0,001990	0,001959	0,001916	356			
60		0,10475	0,10310	0,10125	0,002141	0,002087	0,002032	407	5,26	5,13	4,99
70		0,12687	0,12450	0,12207	0,002278	0,002195	0,002140	462			
80		0,15035	0,14735	0,14433	0,002431	0,002369	0,002319	517	4,70	4,58	4,48
90		0,17562	0,17200	0,16865	0,002603	0,002546	0,002493	574			
100		0,20250	0,19833	0,19425	0,002794	0,002743	0,002679	632	4,42	4,34	4,24

Le prime quattro colonne della precedente tabella contengono le dilatazioni Δ dell'etere di 10° in 10° alle varie pressioni: esse sono state riferite all'unità di volume per ogni pressione: ogni valore è medio fra le diverse serie di esperienze fatte e venne ricavato dalle curve descritte coi valori numerici, con la massima accuratezza.

Si tentarono diverse formole empiriche ma nessuna di esse riuscendo a rappresentare con sufficiente esattezza alcuna delle curve descritte, per tutta la estensione di queste, se ne adoperarono parecchie per ogni curva, calcolando le costanti col metodo di Deyen. In tal modo si poterono determinare i coefficienti veri di dilatazione δ che sono riportati, nella 6^a, 7^a ed 8^a colonna della tavola.

Dalle dilatazioni alle varie pressioni si poterono calcolare i volumi dell'etere alle diverse temperature e pressioni riferiti al volume del detto liquido a 0° ed 1^m di pressione, preso come unità e dalla tabella di tali volumi si dedussero i coefficienti di

compressibilità α alle diverse temperature e pressioni. Tali coefficienti risultarono indipendenti dalla pressione, sicchè sarebbe la compressibilità subita dall'etere alle varie pressioni proporzionale alle medesime.

I diversi sperimentatori sono discordi su questo punto. Grassi trovò ed ammise che il coefficiente di compressibilità dei liquidi cresce con la pressione: prima di lui Colladon e Sturm e dopo Amagat, trovarono che viceversa diminuisce un poco. Secondo le mie esperienze esso sarebbe indipendente dalla pressione come avevano trovato Jamin, Amaury e Descamps fino a 10 atm. e come confermò Cailletet fino a 630 atm. per l'etere, e per l'acqua fino a 700 atm.

La 9^a colonna della tabella contiene i detti coefficienti alle diverse temperature riferiti ad un metro di pressione: essi coincidono quasi completamente con quelli trovati da Avenarius.

Nelle tre ultime colonne della tabella sono registrati i *coefficienti di tensione* $\frac{dp}{dt}$ cioè il rapporto fra l'aumento infinitamente piccolo di temperatura ed il corrispondente aumento di pressione, restando il volume costante; essi vennero calcolati mediante una nota equazione della termodinamica.

Massima di densità. — Se si ammette, come dietro le esperienze di Cailletet e queste sembra si possa fare, che i coefficienti di compressibilità dell'etere siano indipendenti dalla pressione, si può dedurre una conseguenza interessante.

Siano OBC , $OB'C'$, $OB''C''$ (fig. 3) le curve che rappresentano le dilatazioni da me trovate alle pressioni p, p', p'' , equidistanti fra di loro costruite al solito prendendo come ascisse le temperature t , e come ordinate le dilatazioni Δ . Sieno M ed N i punti corrispondenti a due temperature t e t' ; le dilatazioni da 0° a t e da 0° a t' alle pressioni p, p', p'' , saranno rappresentate da $MB, MB', MB'' \dots : NC, NC', NC'' \dots$.

Ora per ciò che sopra si è detto le pressioni p, p', p'' essendo equidistanti fra di loro dovrà essere $BB' = B'B'' = \dots$; $CC' = C'C'' = \dots$.

Siccome però dall'altro lato $CC' > BB'$ così avremo che con l'aumentare della pressione, delineandosi le curve successive BM diminuisce, ma CN diminuirà di una quantità più grande

e per una pressione sufficientemente elevata p_n si avrà $MB_n = NC_n$; la forma della curva allora sarà tale che fra B_n e C_n la curva, o meglio la dilatazione che essa rappresenta avrà un minimo e quindi per tale pressione p_n l'etere avrà fra t e t' un massimo di densità.

Volendo ricercare a quale pressione vi sarà un massimo di densità, per es. fra 0° e 10° , osserveremo anzitutto che l'etere si dilata da 0° a 10° di 0,01575 e che a queste temperature per ogni 8^m di pressione tale dilatazione diminuisce di 0,00033, la dilatazione a 10° sarà dunque eguale a quella a 0° ad una pressione di

$$\frac{0,01575}{0,00033} \times 8 = 382^m \text{ circa}$$

pressione che è stata di gran lunga sorpassata da parecchi sperimentatori e che non deve essere difficile a realizzare in pratica da chi può disporre di grandi mezzi. A questa pressione l'etere dovrà avere un massimo di densità fra 0° e 10° .

È pure evidente che aumentando la pressione il massimo di densità avverrà ad una temperatura sempre più alta.

Del resto perchè tale massimo vi sia, non è necessario che si verifichino le uguaglianze $BB' = B'B'' = \dots CC' = C'C'' = \dots$ ossia che il coefficiente di compressibilità sia indipendente dalla pressione; basta che il rapporto $\frac{CC'}{BB'}$ rimanga costante, o vada continuamente crescendo con la pressione. In questo caso però senza conoscere la legge di variazione di tale rapporto non si potrebbe determinare la pressione alla quale vi sarà il massimo di densità fra due date temperature.

Si ha dunque ammettendo che i coefficienti di compressibilità dell'etere siano come sembra sperimentalmente dimostrato indipendenti dalla pressione, o che il rapporto fra i coefficienti di compressibilità a due temperature date, rimanga costante o vada continuamente crescendo con la pressione, il fatto che *l'etere ad alte pressioni ha un massimo di densità a temperature variabili con la pressione.*

Formola di Dupré. — Il Duprè nella sua termodinamica stabilisce una equazione teoretica, che si può ridurre alla seguente

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

dove T indica la temperatura assoluta: α il coefficiente vero di dilatazione, V il volume, β il coefficiente di compressibilità e K una costante che dipende soltanto dalla natura del corpo.

Tale equazione ha avuto parecchie verifiche sperimentali.

L'Amagat, determinando i valori di β alle varie temperature e servendosi dei valori di α trovati dal Drion ed in parte da lui corretti verificò la (1) per l'etere cloridrico ed ottenere risultati abbastanza soddisfacenti. Per l'etere solforico si servì dei valori di α che Pierre aveva determinato fino a 38° ed anche fino a questo limite, egli dice, ebbe risultati abbastanza soddisfacenti ma, come giustamente osservano Pagliani e Palazzo, tali verifiche fatte con dati ricavati da diversi campioni di liquidi e da diversi sperimentatori, specialmente avuto riguardo, agli errori che affettano i valori trovati dal Drion, non presentano tutto il rigore necessario.

Pagliani e Palazzo hanno verificato la formola del Duprè per sei liquidi: di tutti essi determinano β , per tre degli stessi si servirono dei valori di α determinato dal Naccari sullo stesso campione del liquido, ma con differente apparecchio: per altri tre presero valori di α dati da altri sperimentatori e determinati su campioni diversi.

La verifica diede risultati soddisfacenti per il *toluene* lo *xilene* e il *cimene*; per la *benzina* e gli alcool *propilico* ed *isobutilico* le differenze furono più grandi.

Però è da osservare che siccome Pagliani e Palazzo nel determinare il coefficiente di compressibilità alle varie temperature non oltrepassarono la temperatura di ebollizione del corpo e la pressione di 5 atmosfere, le loro verifiche non presentano l'estensione necessaria per decidere se una formola teoretica corrisponda ai fatti sperimentali.

Le mie esperienze si prestano meglio alla verifica della equazione di Duprè; i valori di α , β , V vengono determinati direttamente nello stesso apparecchio e con lo stesso metodo e sono quindi soggetto alle stesse cause di errore che nel calcolo di K in gran parte si eliminano.

Sostituendo nella (1) i valori di α , V , β da me trovati ho potuto ricavare una tabella dei valori di K alle varie temperature o pressioni. Essa ci dimostra che i valori di K vanno sen-

sibilmente decrescendo con la pressione, e per una stessa pressione si conservano quasi costanti fino alla temperatura di 35° circa, ma a temperature più alte crescono rapidamente con l'aumentare di queste.

La equazione di Duprè non si verifica adunque per l'etere solforico; è soddisfatta soltanto approssimativamente fino alla temperatura di 35° circa, come aveva trovato Amagat, non lo è più a temperature più alte.

Formola di Van der Waals. — L'equazione generale dell'isoterma di Van der Waals non è stata finora verificata sperimentalmente per i liquidi propriamente detti: le esperienze sopra descritte però permettono di tentarne la verifica sperimentale per l'etere, almeno fra certi limiti. Ciò si può fare considerando come incognite a e b e vedendo se i valori di a e di b rimangono costanti facendo variare p , v , t . I calcoli numerici ci hanno dato valori di a e di b non costanti ed inammissibili.

Ciò sembra si possa attribuire alla insussistenza, nel nostro caso, di una delle ipotesi su cui la formola di Van der Waals si fonda.

La equazione di Van der Waals si può difatti dedurre dalla equazione della isoterma dei gas perfetti

$$p v = R T$$

tenendo conto della pressione interna che Van der Waals dimostra essere eguale ad $\frac{a}{v^2}$, dove a è una costante. Per quel che riguarda il volume, siccome i corpi si devono considerare come composti di molecole aventi dimensioni sensibili il cammino medio l_1 , delle loro molecole sarà minore di quello che sarebbe se le molecole fossero semplici punti materiali, e che chiameremo l . Van der Waals dimostra che

$$(2) \quad \frac{l_1}{l} = \frac{v - b}{v}$$

dove b è un multiplo, secondo il Blaserna ottuplo, secondo il Van der Waals quadruplo della somma dei volumi delle molecole del corpo. Siccome il numero degli urti e quindi la pressione p è inversamente proporzionale al cammino medio delle molecole così il primo membro della isoterma dei gas deve essere moltiplicato per $\frac{l_1}{l}$ cioè bisogna, come fa Van der Waals, so-

stituire a $v, v - b$ dove b ha il significato teorico sopra enunciato.

Ora bisogna osservare, come nota anche il Blaserna, che per una pressione molto grande (interna ed esterna) come è quella a cui sono in certi casi sottoposti i liquidi la $b/8$ ossia il volume molecolare può essere una frazione considerevole $\approx \frac{1}{8}$ (le molecole essendo ravvicinate) del volume totale e quindi può essere $v \approx b$; in questo caso si avrebbe $l \approx 0$ risultato assurdo. Ciò dimostra che le ipotesi sulle quali riposa la (2) non sono giustificate nel caso di alte pressioni, ed in tali condizioni danno risultati assurdi; la correzione introdotta allora non è più esatta e la formola di Van der Waals diventa inapplicabile.

Ci possiamo convincere di ciò esaminando i diversi valori di h ricavati dalle esperienze di Andrews sull'acido carbonico, costanti quando esso è gassoso, non lo sono più, come dovrebbero essere quando esso è liquido.

Sarebbe interessante il ricercare se esistono liquidi, per i quali possa essere ed in quali condizioni applicabile la formola di Van der Waals.

Formole di Mendelejeff e di Avenarius. — Mendelejeff, come è noto, dall'esame della dilatazione di diversi liquidi trova che esse possono essere rappresentate dalla equazione

$$(3) \quad V = \frac{1}{1 - K t}$$

K essendo costante: egli ritiene tale equazione analoga alla legge di Gay-Lussac pei gas perfetti, cioè che rappresenti l'andamento della dilatazione dei liquidi molto lontani dal punto di ebollizione.

Avenarius ed altri sperimentatori negano la generalità della formola di Mendelejeff. Essa dà risultati soddisfacenti quando i coefficienti di dilatazione sono piccoli e quasi costanti. Avenarius propone d'altra parte per rappresentare la dilatazione dell'etere alla pressione critica la formola

$$(4) \quad v = a + b \log (t_c - t)$$

dove v indica il volume, t la temperatura, t_c la temperatura critica ed a e b sono due costanti. Egli ha verificato questa formola

per l'etere solforico, con risultati abbastanza soddisfacenti: dietro le determinazioni di Schuck e Jouck essa rappresenta pure abbastanza bene l'andamento della dilatazione alla pressione critica dell'alcool, dell'anidride solforosa, della dietilamina e del cloruro d'etile. L'Avenarius ritiene anzi che tale formola possa pure rappresentare, purchè le costanti di essa abbiano differenti valori le dilatazioni dei liquidi alle varie pressioni.

Quantunque la formola di Mendelejeff sia stata verificata con poco soddisfacente risultato da diversi sperimentatori che sono d'accordo nel concludere che essa è in difetto per la maggior parte dei casi, ho creduto opportuno di vedere se essa rappresentasse le dilatazioni da me trovate.

Io ho potuto verificare che tali dilatazioni, alle basse temperature e quando hanno un'andamento quasi lineare sono ben rappresentate dalla formola di Mendelejeff. Ma a temperature più alte, conformemente alle obbiezioni di Avenarius, le differenze diventano molto grandi.

Le mie esperienze si prestano pure per verificare se come crede Avenarius la (4) possa rappresentare l'andamento della dilatazione dei liquidi alle diverse pressioni.

Qui sotto si è trascritta la tabella dei volumi calcolati ed osservati alle diverse pressioni. Le costanti a e b hanno i seguenti valori:

Press. 9^m; $a = 2,47314$, $b = -0,64496$
 » 17^m; $a = 2,44549$, $b = -0,63334$
 » 25^m; $a = 2,42009$, $b = -0,62180$

Temperatura	Pressione 9 ^m		Pressione 17 ^m		Pressione 25 ^m	
	V osservato	V calcolato	V osservato	V calcolato	V osservato	V calcolato
0°	1,00000	0,99964	1,00000	0,99853	1,00000	0,99951
20	1,03113	1,03034	1,03056	1,03191	1,03010	1,02909
40	1,06505	1,06485	1,06405	1,06255	1,06302	1,06237
60	1,10475	1,10415	1,10310	1,10426	1,10125	1,10027
80	1,15035	1,14999	1,14733	1,14615	1,14433	1,14445
100	1,20250	1,20479	1,19833	1,19998	1,19425	1,19728

Come si vede, le differenze tra i valori osservati e calcolati sono a dir vero superiori agli errori di osservazioni: ma più piccole per altro di quelle che Avenarius ha trovato verificando

la (4) per la pressione critica. L'Avenarius ha infatti dato soltanto le cifre decimali nei volumi e le differenze fra i valori calcolati ed osservati sono di parecchie unità nella terza decimale.

Possiamo dunque dire che la (2) rappresenta approssimativamente le dilatazioni dell'etere solforico alle varie pressioni fino alla critica, purchè per ogni pressione, s'impieghino coefficienti diversi: e che essa dà valori che differiscono da quelli osservati di circa $\frac{1}{100}$.

Dal Laboratorio di Fisica della R. Università di Catania, 1885.



SUL CALORE SVOLTO NEI LIQUIDI DALLE SCARICHE DEI CONDENSATORI;
NOTA DI EMILIO VILLARI.

Il Joule prima, ed il Becquerel poi, con più estese, accurate e non facili ricerche, stabilirono che i liquidi si riscaldano, pel passaggio della corrente voltaica, proporzionalmente al quadrato della sua intensità.

Io ultimamente ho eseguite delle esperienze sul riscaldamento dei liquidi prodotto dalla scarica dei condensatori; e sono pervenuto a dei risultati che credo utile di pubblicare fin da ora: riserbandomi di discutere più a fondo il soggetto in una prossima Memoria.

Quando si fanno passare molte e vigorose scariche elettriche attraverso a dei liquidi conduttori come soluzioni di solfato di rame o di zinco, essi si riscaldano assai sensibilmente. Fra le altre esperienze eseguite in proposito ricorderò che avendo fatto passare più centinaia di energiche scariche attraverso una colonna di soluzione satura di solfato di zinco lunga 151^{mm} e di 25^{mm} di diametro, osservai che essa soluzione si riscaldò di circa 3°, essendo la sua temperatura da 20°,9 salita a 23°,8. La durata dell'esperienza fu lunga, le perdite di calore dovettero essere sensibili, onde si può asserire che se si fosse operato più rapidamente maggiore sarebbe stato il riscaldamento¹ mostrato dalla soluzione. Analoghe osservazioni ripetei con una soluzione di solfato di rame.