

---

**SUL VOLUME SPECIFICO DEI LIQUIDI A PRESSIONE INFINITAMENTE GRANDE.**

*Nota del Prof. STEFANO PAGLIANI <sup>1)</sup>.*

Dalla nota equazione di Van der Waals:

$$p(v - a) = RT$$

il Tumlirz dedusse in una sua recente Memoria le due espressioni :

$$(1) \quad -\frac{1}{v} \left( \frac{\partial v}{\partial p} \right) T = 12,225 m \frac{(va)^2}{Tv}$$

$$(2) \quad v_1 - v_n = 12,225 m \frac{(p_n - p_0)(v_1 - a)}{T} (v_n - a)$$

dove  $v_1$  e  $v_n$  indicano rispettivamente i volumi specifici iniziale e finale alle pressioni  $p_1$  e  $p_2$  e  $m$  il peso molecolare.

Dai confronti fatti coi dati sperimentali il Tumlirz dedusse che, dando valori convenienti ad  $a$ , le (1) e (2) possono anche rappresentare le leggi della compressione dei liquidi. La (1) sarebbe l'espressione del coefficiente di compressibilità e la (2) ci fornisce il significato della costante  $a$ , che rappresenterebbe il volume espresso in metri cubi acquistato da un chilogrammo di liquido sottoposto a una pressione infinitamente grande.

Dai confronti fra i valori ottenuti dai diversi sperimentatori per i coefficienti di compressibilità dell'acqua, del solfuro di carbonio, del mercurio, degli alcoli metilico, propilico e amilico, e della benzina, con quelli ottenuti dal Tumlirz calcolati colla sua espressione, dando ad  $a$  un valore costante per tutte le temperature, si rileva che fra gli uni e gli altri non esiste una concordanza soddisfacente, e le differenze in parecchi casi appariscono notevoli.

La causa di questo disaccordo sta nel fatto che non si può assumere per  $a$  un valore costante per tutte le temperature.

1) Reale Accademia dei Lincei, Vol. 10, fasc. 3, 2. sem 1901.

Indicando infatti con  $\mu$  il coefficiente di compressibilità, dalla (1) si ricava :

$$a = v - \sqrt{\frac{T v \mu}{12,225 m}}$$

In questa espressione entrano una o più grandezze funzioni della temperatura, e quindi necessariamente  $a$  deve essere funzione della temperatura.

D'altra parte considerando  $a$  come il volume assunto dall'unità di peso sotto pressione infinitamente grande, e tenendo conto che il coefficiente di compressibilità dei liquidi in generale diminuisce col crescere della pressione, mentre il volume specifico aumenta colla temperatura, il volume specifico assunto sotto pressione infinitamente grande dovrebbe essere relativamente maggiore a temperature maggiori.

Soltanto pel caso di un liquido il cui coefficiente di compressibilità aumentasse molto rapidamente colla temperatura, potrebbe avvenire che il valore di  $a$  diminuisse al crescere della temperatura, ciò che si verifica per l'etere etilico.

I risultati infatti ottenuti calcolando i valori di  $a$  per diversi liquidi confermarono pienamente che il suo valore quantunque varii assai poco, tuttavia cresce in generale colla temperatura.

I valori di  $a$  furono calcolati per l'acqua per tutte le temperature fra 0° e 100°; per il benzene, per il toluene, per il xilene, per il cimene, per l'alcool etilico, per l'alcool propilico, per l'alcool isobutilico e per l'alcool amilico soltanto per le temperature estreme a cui fu determinata la compressibilità.

I valori ottenuti per l'acqua oltre non essere concordanti con quelli ottenuti dalla espressione del Tumlriz nella quale si era preso  $a$  costante e uguale a 0,00075295, dimostrarono anche che pur esistendo un minimo di compressibilità di essa, come lo indicavano i valori calcolati con quella espressione, la temperatura in cui cadrebbe non corrisponde a quella trovata sperimentalmente, ma ne differisce di una diecina di gradi in più. Inoltre i valori calcolati confermano non esistere alcun

massimo di compressibilità fra 0° e 4°, come aveva creduto trovare il Grassi.

Per l'alcool etilico risulterebbe, dai dati sperimentali di G. P. Grimaldi, che  $\alpha$  diminuisce coll'aumentare della temperatura. Per esso però l'incremento del coefficiente di compressibilità colla temperatura è molto più sensibile che per tutti i liquidi considerati precedentemente.

Una conseguenza interessante si può dedurre dal confronto dei valori di  $\alpha$  per i diversi liquidi, ed è che sembra che questo volume specifico minimo assunto da un liquido a pressione infinitamente grande, aumenti, a parità di condizione di temperatura, col crescere della complicazione della molecola del liquido.

È inoltre da osservarsi che anche a parità di numero di atomi, essendo i volumi molecolari relativamente maggiori per gli idrocarburi considerati che per gli alcoli, i volumi specifici a pressione infinitamente grande riescono minori per i primi che per i secondi.

Questo risultato può spiegarsi pensando che sulla diminuzione di volume specifico subita da un liquido per compressione devono influire, oltre che la grandezza della molecola e la sua struttura, anche le forze molecolari, le quali stanno in rapporto colla massa delle molecole. Quindi, a parità di numero di atomi, essendo il peso molecolare relativamente maggiore, i volumi specifici a pressione infinitamente grande riescono minori per gli idrocarburi che per gli alcoli, considerati in questa Nota.