
RIVISTA

Stati critici e liquefazione dei gas.

a). *Stati critici.* La nota e tanto dibattuta questione dello stato della materia al disopra della temperatura critica viene ripresa da Bradley, Browne e Hale (*Phys. Rev.* 1908. 27). Gli autori si basano sulle note esperienze, già invocate dal Traube, dal de Heen etc. e sopra alcune loro osservazioni fatte durante la compressione o la espansione rapida dell'anidride carbonica per sostenere l'esistenza di uno stato liquido al di sopra della temperatura critica.

Se, ad esempio, si comprimeva in un bagno a 28° dall'anidride carbonica assai rapidamente, si osservavano sulle pareti del tubo e prima che si formasse il menisco delle strie dovute al liquido condensato sulle pareti; questo è ciò che doveva aspettarsi; infatti per la rapida compressione il gas si riscaldava e non si trovava a 28° che in contatto delle pareti del tubo immerso nel bagno; quivi dunque incominciava la liquefazione. Ma è notevole che questi fenomeni poterono pure essere osservati tenendo il bagno a 31°, 5, 33°, 34°, 36° e 38° vale a dire al *disopra della temperatura critica*.

Fenomeni assai analoghi si avevano pure per una rapida espansione al disopra della temperatura critica.

Gli A. richiamano pure la nota esperienza di Hannay ed Hoġart (*Chem. News.* 1879), nella quale si osserva che una soluzione di concentrazione opportuna di ioduro potassico in alcool non lascia depositare il sale solido nemmeno a 380°, vale a dire a 140° al disopra della temperatura critica; il sale si depone però se un piccolo tratto della parete del tubo viene portato a temperatura più elevata del rimanente. In luogo di spiegare questi fenomeni supponendo che l'alcool liquido sia ancora presente nel tubo, ma non visibile, perchè in fase o-

mogenea coll' alcool gassoso si è supposto che a pressioni molto alte l' ioduro potassico sia solubile nei vapori di alcool.

Gli A. però, tenuto conto delle esperienze citate e di quelle ben note coi tubi di Natterer, si accostano alle idee del Traube, secondo il quale si deve far distinzione tra liquido reale (*liquidon*) e fase liquida da una parte e gas reale (*gason*) e fase gassosa dall' altra. Secondo il Traube la fase liquida si deve considerare come risultante da vero liquido (*liquidon*) contenente disciolto del vero gas (*gason*) e la fase vapore come gas reale (*gason*) contenente disciolte molecole liquide (*liquidon*). La proporzione di ciascuno dei due componenti nelle due fasi è limitata al disotto della temperatura critica, al disopra si può dire che le due soluzioni sono miscibili in tutte le proporzioni, avendosi così una analogia col caso di due liquidi parzialmente miscibili in presenza a seconda che la temperatura è inferiore o superiore alla temperatura critica per quella coppia. Per conseguenza al disopra della temperatura critica non possono aversi due fasi, se non nel caso di stratificazione temporanea.

Per quanto però possano essere interessanti le esperienze eseguite dagli A. o quelle anteriori da essi richiamate non mi sembra che alcuna di esse sia decisiva ed è discutibile se i fenomeni di strie e di stratificazione osservati non possano spiegarsi con semplici differenze di densità

Un' altra questione molto importante sempre relativa agli stati critici è quella dell' opalescenza che si manifesta nei gas al punto critico e dell' intorbidamento che ha luogo alla temperatura critica per una coppia di liquidi solo parzialmente miscibili al disotto o al disopra di questa temperatura.

Una spiegazione di tali fenomeni si può avere infatti ricorrendo alle teorie cinetico-molecolari, il che riporta nuovamente in campo la importante discussione relativa all' uso del metodo cinetico o del metodo termodinamico ed ai vantaggi dell' uno rispetto all' altro nei singoli casi; non sarà perciò inutile di diffonderci un po' più largamente del solito su questo argomento.

È ben noto che già sino dal 1905-06 l' Einstein (*Annalen der Physik*) applicando il metodo cinetico allo studio del mo-

vimento di piccole particelle sospese in un fluido mantenuto a temperatura costante e usando le formule del calcolo delle probabilità per determinare il quadrato medio Δ^2 delle variazioni subite nel tempo t dal parametro α determinante il moto del baricentro oppure la rotazione attorno al baricentro di ogni particella per effetto dei non ordinati movimenti termici molecolari, aveva trovato

$$\Delta = \sqrt{\frac{2R}{N}} \cdot \sqrt{B T t}$$

essendo N il numero di molecole per unità di volume e B la mobilità delle particelle relative al parametro α . Per particelle supposte sferiche e per il moto di traslazione $B = \frac{1}{6\pi k r}$ (Kirchoff), essendo r il raggio della particella e k il coefficiente di attrito del liquido, onde:

$$\Delta = \sqrt{t} \cdot \sqrt{\frac{RT}{N}} \cdot \frac{1}{3\pi k r}.$$

Se si eseguisce il calcolo per le piccole particelle sospese nell'acqua, si trovano per Δ valori dell'ordine di grandezza di quelli riscontrati nei moti browniani delle particelle dei colloidi. L'Einstein osserva che secondo le teorie classiche della termodinamica tali movimenti non dovrebbero venir considerati.

Più recentemente e partendo da concetti analoghi lo Smolukowski (*Ann. der. Physik.* 1908. 25) ha studiato la questione della *non uniformità di densità* che in base alle teorie cinetico-molecolari dobbiamo ammettere esista tanto nei liquidi quanto nei gas. Secondo la teoria cinetica infatti gli aggruppamenti molecolari che (conforme al calcolo delle probabilità) si producono in alcuni punti del fluido danno ivi luogo temporaneamente ad un aumento di densità con corrispondente diminuzione di densità in altri punti.

Se in un piccolo spazio in cui si dovrebbero, a distribuzione uniforme, trovare v molecole se ne hanno invece n , si chiama *condensazione causale o locale* la quantità δ definita da

$$\delta = \frac{n}{v} - 1.$$

La probabilità di una condensazione positiva o negativa compresa tra δ e $\delta + d\delta$ è allora, per il caso di un gas perfetto, determinata da:

$$W(\delta) d\delta = \sqrt{\frac{v}{2\pi}} e^{-\frac{v\delta^2}{2}} d\delta \quad .$$

e per conseguenza il valor medio delle condensazioni positive o negative risulta

$$[\delta] = \sqrt{\frac{2}{v\pi}} \quad .$$

Ora queste divergenze spontanee dal valore medio della densità sarebbero, secondo l'A., in contraddizione col secondo principio di termodinamica; esse infatti, ad esempio, renderebbero possibile un *perpetuum mobile di seconda specie* (cioè agente in accordo col primo, ma non col secondo principio di termodinamica) ammettendo che si possano costruire (il che si può ritenere possibile almeno in teoria) delle valvole di massa e sezione estremamente piccole.

Se dunque riteniamo possa esistere in qualunque fluido questa non uniforme distribuzione di densità, essa, producendo una struttura, per dir così, *granulare*, dovrà rendersi manifesta coi fenomeni ottici caratteristici pei mezzi torbidi, vale a dire l'opalescenza e il fenomeno di Tyndall. Contentandoci di una prima approssimazione, potremo considerare i centri casuali di condensazione o rarefazione come granuli in sospensione in un mezzo omogeneo e applicare la formula di Lord Rayleigh che esprime il coefficiente h di assorbimento per un mezzo contenente in sospensione piccole particelle e cioè:

$$h = \frac{32}{3} \pi^2 N v^2 \frac{\epsilon^2}{\lambda^4}$$

ove N rappresenta il numero di particelle per unità di volume, v il loro volume, λ la lunghezza d'onda della luce incidente, ϵ la frazione di cui l'indice di rifrazione delle particelle sospese supera quello del mezzo; i valori di ϵ si possono poi ritenere nel nostro caso proporzionali alle variazioni di densità nei centri casuali di condensazione o rarefazione: i

valori di ϵ saranno quindi parte positivi, parte negativi, ma ciò non ha alcuna importanza per la formula precedente in cui ϵ figura al quadrato.

Ora si dimostra che la probabilità di una non uniforme ripartizione di densità assume il suo massimo al punto critico, perciò in quel punto si avrà un massimo di assorbimento, quindi la forte opalescenza.

Corrispondentemente all'opalescenza che si manifesta per un'unica sostanza nel suo punto critico si ha il fenomeno di intorbidamento per una coppia di liquidi parzialmente miscibili alla temperatura critica relativa (cioè alla temperatura al disopra o al disotto della quale la miscibilità è completa). Il Rothmund, che tanto si è occupato di simili questioni studia ora (*Zeit. für Phys. Chemie.* 1908) l'influenza che ha l'aggiunta di una terza sostanza ad una coppia di liquidi sull'*intorbidamento od opalescenza critica*; così pure determina l'attrito interno in vicinanza del punto critico, per il quale attrito, come si sa, il coefficiente di temperatura ha un valore molto elevato in prossimità appunto di detta temperatura.

A noi non interessa qui di riferire le particolari esperienze descritte in questo lavoro del Rothmund; ma non è fuor di luogo il riassumere la discussione intorno all'origine di quell'intorbidamento od opalescenza. Parrebbe un'ipotesi molto semplice l'ammettere senz'altro, secondo il Fricdländer, che al punto critico avvenga una separazione di goccioline di un certo raggio medio; ma sappiamo dalla teoria di Lord Kelvin relativa alla tensione superficiale che le gocce di piccole dimensioni non sono stabili di fronte a quelle di dimensioni maggiori e perciò quelle dovrebbero sparire. Il Donnan però ha fatto osservare che l'obiezione basata sulla teoria di Lord Kelvin può essere tolta, quando si tenga conto del fatto (dimostrabile per una teorica e confermato anche da particolari esperienze) che *la tensione superficiale non deve ritenersi costante, ma per raggi di curvatura molto piccoli deve dipendere dal raggio di curvatura e precisamente avere per raggi di curvatura molto piccoli valori superiori al normale.*

Ora, alla temperatura critica, sia per una coppia di liquidi, sia per un'unica sostanza la tensione superficiale normale è nulla, ma per dimensioni molto piccole detta tensione (che è in tal caso sempre superiore) avendo ancora un valore positivo, le piccole goccioline possono esistere in equilibrio stabile col fluido rimanente. Il Rothmund crede che la ipotesi di Donnan sia sufficiente per dare una spiegazione dei fenomeni di opalescenza al punto critico e che perciò non sia necessario ricorrere alle teoria cinetico-molecolare di Smoluchowski, della quale abbiamo già prima largamente discorso e secondo cui, lo ricordiamo nuovamente, la opalescenza sarebbe dovuta a una non uniforme distribuzione di densità e la probabilità di tale non uniforme distribuzione raggiungerebbe il suo massimo al punto critico. Se si volesse qui fare una profonda discussione in proposito, converrebbe però esaminare se, essenzialmente la teoria di Donnan differisca notevolmente dall'altra cinetico-molecolare.

b). *Liquefazione dei gas*. L'anno 1908 segna una data importante nella storia della liquefazione dei gas, poichè colla liquefazione dell'elio, eseguita da Kamerling Onnes, la categoria dei gas detti permanenti viene completamente a sparire. Per quanto tutte le riviste, anche di carattere non scientifico, abbiano dato notizia di questo risultato interessante, non credo tuttavia riuscirà superfluo di avere qui riuniti i dati storici principali relativi a questo argomento (Vedi anche Becker *Nat. Rundschau* 1909, 5 e 6).

L'Olzewski nel 1895 cercò per il primo di liquefare l'elio comprimendolo sino a 140 atmosfere e abbassando la temperatura sino a 63° assoluti, (ebollizione dell'ossigeno a bassa pressione) ma senza alcun risultato.

Tre anni più tardi, cioè nel 1898, in seguito alle sue esperienze eseguite allo stesso scopo annunciò di aver ottenuto dell'elio liquido; per modo che tale risultato si trova riferito anche in alcuni trattati dell'epoca: ma dopo pochi anni il Dewar stesso riconobbe di aver lavorato con gas non sufficientemente puro e che per conseguenza ciò che aveva ottenuto allo stato liquido non era elio.

Senza risultato furono pure i tentativi di Travers e Jaquerod (1902) e le esperienze nuovamente intraprese da Olzewski nel 1905 raffreddando l'elio compresso a 180 atmosfere sino a -259° (14 assoluti) mediante l'idrogeno liquido e lasciando quindi espandere rapidamente sino ad un'atmosfera. Anzi, siccome l'Olzewski riteneva di essere giunto sino a $1^{\circ},7$ assoluti pur non ottenendo alcun risultato, ritenne poco probabile che l'elio potesse essere ridotto allo stato liquido.

Ma il Kamerling-Onnes non si accostò a questa opinione; bensì, esaminando quattro isoterme dell'elio e precisamente quelle corrispondenti alle temperature assolute 373° , 56° , 20° e 14° arrivò invece alla conclusione che la temperatura critica dell'elio non dovesse essere lontana da 6° assoluti; e in base a questa convinzione istituì nel 1908 nuove ricerche in proposito. Però le prime esperienze, eseguite nel marzo del 1908 andarono fallite; l'Onnes credette veramente dapprima di avere ottenuto dell'elio allo stato solido, poichè lasciando espandere rapidamente il gas compresso a 100 atmosfere e raffreddato a -259° restò nel tubo una sostanza solida, che poi si riduceva nuovamente in gas; ma l'Onnes stesso riconobbe ben presto che il fenomeno osservato dipendeva dal fatto che il gas adoperato non era sufficientemente puro.

Con disposizione assai migliorata le esperienze furono riprese nel luglio del 1908: l'elio compresso a 100 atmosfere passava in un serpentino immerso nell'idrogeno liquido contenuto in un recipiente di Dewar, circondato alla sua volta da un secondo recipiente di Dewar con aria liquida. Per una espansione molto rapida (per cui si stimò la temperatura essere discesa sotto a 5° assoluti) si potè vedere nel recipiente di Dewar corrispondente al serpentino apparire l'elio liquido (10 luglio): la temperatura critica risulterebbe a circa 5° assoluti e la pressione critica di 2,3 atmosfere.

Per rapida evaporazione dell'elio liquido l'Onnes ritenne di esser disceso sino a 3° assoluti, senza però che l'elio mostrasse alcun indizio di solidificazione; è quindi probabile che in opportune condizioni si possano ottenere temperature ancora più basse.

A. CAMPETTI.

Alcune questioni relative ai vapori.

a). Vaporizzazione. È molto interessante su questo argomento, per alcune conclusioni che qui riferiremo, uno studio del Walden (*Zeit. für phys. Chemie.* 65, 3) diretto a stabilire una relazione fra la tensione superficiale di un liquido ed il suo calore di vaporizzazione. Il Walden osserva che, quando si consideri la tensione superficiale di un liquido come dovuta all'attrazione tra le sue molecole e si tenga conto del fatto che pei liquidi non associati (cioè senza molecole polimere) il calore di vaporizzazione (all'infuori del lavoro necessario per vincere la pressione esterna) misura appunto il lavoro che si deve compiere contro quelle forze attrattive per la trasformazione di stato, è naturale il pensare che tra quelle due grandezze debba sussistere una relazione assai semplice.

In luogo della tensione superficiale γ si può introdurre nelle formule la coesione specifica a^3 legata a γ dalla relazione

$$(1) \quad \gamma = \frac{9,81}{2} a^3 d$$

essendo d il peso specifico del liquido; a^3 e quindi numericamente uguale all'ascensione capillare h del liquido in un tubo di raggio unitario.

Il Walden arriva allora a questa conclusione assai semplice: *Per tutti i liquidi non associati il rapporto del calore di vaporizzazione λ alla coesione specifica a^3 alla temperatura di ebollizione è pressochè costante ed uguale a 17,9*; per i liquidi associati invece $\frac{\lambda}{a^3} > 17,9$.

Dalla relazione trovata, combinata con quella di Van't Hoff relativa all'innalzamento di temperatura di ebollizione etc., si possono ricavare delle relazioni assai interessanti; noi vogliamo qui fermare la nostra attenzione su questa conseguenza notevole.

Dalla (1) insieme all'altra $\frac{\lambda}{a^3} = 17,9$ si ricava, osservando che $d = \frac{M}{V}$ (essendo M il peso molecolare e V il volume molecolare del liquido considerato):

$$(2) \quad \frac{M}{V} \cdot \frac{\lambda}{\gamma} = 3,65 = \text{costante}.$$

Ora, secondo l'Ostwald, il quoziente $\frac{\lambda}{2\gamma}$ rappresenterebbe l'area che sarebbe ricoperta dalle molecole, qualora esse si trovassero tutte sulla superficie: il prodotto di quest'area per l'ignoto diametro ρ delle molecole darà quindi il volume specifico v del liquido, ossia

$$\frac{\lambda}{2\gamma} \rho = v \quad \text{cioè } \rho = \frac{2v\gamma}{\lambda}$$

e poichè $v = \frac{V}{M}$, risulta tenendo conto della (2):

$$\rho = \frac{2V\gamma}{M\lambda} = \frac{2}{3,65} = \text{costante}$$

vale a dire « *il diametro delle molecole di tutti i liquidi non associati alla loro temperatura di ebollizione è una grandezza pressochè costante* ». E poichè in unità assolute

$$\frac{M\lambda}{V\gamma} = 3,65 \cdot 4,19 \cdot 10^7 = 1,52 \cdot 10^8$$

risulta infine: $\rho = 13 \cdot 10^{-9}$

numero dello stesso ordine di grandezza di quello ricavato con altri metodi (per es. partendo dalle costanti dielettriche).

Il Dieterici (*Ann. der Physik.* 1908) si occupa invece di stabilire e verificare una formula che permetta di esprimere il calore di vaporizzazione di tutti i liquidi in funzione della temperatura assoluta di ebollizione T e dei volumi specifici v_1 e v_2 del liquido e del vapore a quella temperatura. Come è noto, per il calore di vaporizzazione λ vale la formula (Clausius)

$$\lambda = T \frac{dp}{dT} (v_2 - v_1)$$

da cui, sottraendo la parte corrispondente al lavoro esterno, cioè $p (v_2 - v_1)$ si ottiene per il *calore interno di vaporizzazione* λ' :

$$\lambda' = \left(T \frac{dp}{dT} - p \right) (v_2 - v_1)$$

o meglio :

$$\lambda' = \int_{v_1}^{v_2} \left(T \frac{dp}{dT} - p \right) dv .$$

Per eseguire l'integrazione è necessario conoscere p in funzione di v ; se si adoperasse a tale scopo la equazione di Van der Waals per il liquido e il vapore sotto la nota forma :

$$\left(p + \frac{a}{v^2} \right) (v - b) = R T$$

risulterebbe :

$$\lambda' = a \left\{ \frac{1}{v_1} + \frac{1}{v_2} \right\}$$

formula che però non soddisfa bene ai dati sperimentali; perciò l'Jaeger, il Voigt e il Dieterici, partendo dalle idee di Clausius relative all'equilibrio tra la fase liquida e la fase vapore, hannò ricavata e proposta la formula :

$$\lambda' = c R T \log \frac{v_2}{v_1}$$

essendo c un fattore costante, che risulta maggiore dell'unità. Il Dieterici verifica quest'ultima formula, cioè la costanza di c , basandosi sulle esperienze di Young e di Richter: trova così per l'isopentano in media $c=1,71$ con piccole divergenze da tale valor medio, per l'etere etilico $c=1,71$, per l'anidride carbonica $c=1,717$; per l'anidride solforosa c è compreso tra 1,642 e 1,789; per l'acqua da 100° a 170° c varia tra 1,62 e 1,67.

Accenniamo anche brevemente agli studi sulla vaporizzazione (*Zeit. für Phys. Chemie*) dell'Iupner; nel primo di questi si confrontano alcune formule ricavate dalla teoria di Van der Waals coi dati sperimentali ottenuti per il fluorobenzolo, l'ammoniaca e l'anidride carbonica; in particolare si considera la legge di Mathias o del diametro rettilineo per cui vale la formula

$$\frac{D_l + D_v}{2 D_k} = 2 - \frac{T}{T_k}$$

essendo D_l la densità allo stato liquido, D_v allo stato di vapore, D_k la densità critica e T_k la temperatura critica. Nel secondo studio, sempre partendo dalla teoria di Van der Waals e con opportune generalizzazioni, si calcola per varii gas il valore della pressione interna π , nel terzo si determina il fattore n di associazione alla temperatura critica per un gran numero di sostanze.

b). *Vapori saturi.* Meritano di essere ricordate a questo proposito le esperienze di Holborn ed Henning (*Ann. der Physik.* 1908. 26) che sono una continuazione delle esperienze eseguite da Henning (1907) nel Reichsanstalt per una nuova e precisa determinazione della tensione massima del vapor d'acqua tra 0° e 200° . La misura delle temperature era fatta con un termometro a platino (variazione di resistenza) e le temperature erano poi ridotte alla scala termodinamica; le pressioni elevate erano misurate con un manometro di 12 metri ad aria libera. Tra 50° e 200° le tensioni massime così determinate non differiscono sensibilmente da quelle trovate da Regnault; mentre, come risultava dal precedente lavoro di Henning, si hanno divergenze sensibili tra 0° e 40° .

Della tensione massima del vapor di acqua si occupa pure l'Ekholm (*Archiv. för Mathematik, Astronomi och Fysik.* 1908), non già con nuove esperienze, ma adoperando i risultati già noti (Regnault, Caillet et Colardeau, Battelli, Juhlin, Marwin) per determinare una formula che esprima detta tensione massima in funzione della temperatura e per stabilire con grande precisione la differenza fra la tensione massima di vapore dell'acqua soprafusa e del ghiaccio, differenza che, com'è noto, fu già riconosciuta per via teorica da Kirchoff e constatata poi da Ramsay e Young e Fischer. Per le tensioni di vapore al disotto di 0° l'Ekholm fa uso dei dati sperimentali di Marwin (1891) che misurò la tensione massima del vapor d'acqua da 80° sino a 10° Fahr, e quella del ghiaccio da 32° sino a -61° Fahr, e di quelli di Juhlin (1894) che determinò detta tensione di vapore per l'acqua soprafusa sino a $-12^\circ,98$ e per il ghiaccio sino a $-48^\circ,7$.

Le tabelle che si trovano alla fine del lavoro e che danno le tensioni massime sino a 365° possono essere assai utili per

chi abbia bisogno di conoscere con grande precisione la tensione del vapor d'acqua; poichè, secondo l'Ekholm, avendo egli tenuto conto di tutte le correzioni, sarebbero più esatte di quelle di Broch che si usano comunemente e sono pure riferite nel manuale del Landolt.

Un altro dato molto importante in un gran numero di ricerche è quello della tensione di vapore del mercurio alle varie temperature: per conseguenza credo opportuno richiamare l'attenzione sul lavoro riassuntivo del Laby (*Phil. Mag.* 1908) su tale argomento. L'A. si serve opportunamente delle esperienze finora eseguite a questo proposito (da Hertz, Ramsay e Youny, Pfaundler, Calbendar and Griffiths, Morley, Gebhardt, Cailletet Colardeau et Rivière) per calcolare le costanti della formula (di Kirchoff-Rankine-Duprè):

$$\log p = A + \frac{B}{T} + C \log T$$

essendo p la tensione massima del vapore di mercurio alla temperatura assoluta T . Tra 15° e 270° vale quindi la formula seguente:

$$\log p = 15,24431 - \frac{2623,932}{T} - 2,367233 \log T.$$

Credo che possa essere comodo il riunire qui in una tabella le tensioni di vapore in millimetri di mercurio per le temperature tra 20° e 100° .

t	20°	40°	60°	80°	100°
p	0,0019	0,0057	0,0246	0,0885	0,276

Tra le relazioni empiriche fra le tensioni di vapore di due sostanze diverse presenta qualche interesse la seguente. Come è noto, quando si conoscano le tensioni massime del vapore di una data sostanza alle varie temperature, si può stabilire una formula, contenente alcune costanti da determinare caso per caso, che ci esprima le tensioni massime del vapore

di una seconda sostanza. La questione si può porre sotto forma diversa; vale a dire, fissata una certa pressione a cui la temperatura di saturazione per il vapore di una data sostanza a è T_a , determinare la temperatura di saturazione T_b di una seconda sostanza b alla stessa pressione. Il Sanford (*Phys. Rev.* 1908) adopera a tale scopo la formula:

$$(1) \quad \frac{1}{T_b} = c \cdot \frac{1}{T_a} + K$$

essendo c e K due costanti per ogni coppia di sostanze. Di questa formula dà poi una verifica, prendendo come sostanza a l'acqua e come sostanza b l'anidride carbonica: i valori di T_b calcolati sono in sufficiente accordo con quelli sperimentali secondo i dati di Smith e Zeleny. In particolare il punto triplo (coesistenza delle tre fasi) per l'anidride carbonica, che secondo dette esperienze è stabilito a:

$$T = 216,6 \quad p = 3911 \text{ mill. di Hg.}$$

risulterebbe, calcolandolo come punto di incontro delle curve di tensione di vapore ricavate dalla (1), stabilito a:

$$T = 218,2 \quad p = 4169 \text{ mill. Hg.}$$

La formula (1) rappresenta dunque con non molto grande, ma tuttavia con sufficiente approssimazione la relazione tra le temperature di saturazione per una coppia di sostanze alla stessa pressione.

Sempre a proposito dei vapori saturi, ricordiamo che, com'è notissimo, la condensazione del vapor d'acqua può aver luogo (quando siano presenti nuclei opportuni di condensazione) allorchando si renda il vapore soprasaturo, ad esempio per una conveniente espansione adiabatica dell'aria umida; però la condensazione si può avere, anche senza raggiungere la saturazione, quando nell'aria si trovino sostanze igroscopiche, come anidride solforica etc. Il Pringal (*Annalen der Physik.* 1908. 26) si propone di dare una risposta definitiva alla questione già posta dal Barkow (*Ann. der Physik.* 1907) relativamente all'azione condensante dell'ozono e dei prodotti nitrosi che possono trovarsi nell'aria.

Le conclusioni, assai importanti per la fisica dell'atmosfera cui giunge l'A. dopo accurate esperienze, sono le seguenti:

1^a. L'ozono per sè non favorisce la condensazione del vapore acqueo.

2^a. Allorquando, trasformando l'ossigeno in ozono, si osserva un'azione favorente sulla condensazione del vapore acqueo, ciò dipende dal fatto che l'ossigeno non era assolutamente puro (libero da azoto); si formano quindi dei prodotti nitrosi e sono questi che fungono da nuclei di condensazione; ciò accade ad esempio durante le scariche elettriche nell'atmosfera.

A. CAMPETTI.

Recenti esperienze intorno ai dielettrici.

Una delle questioni che interessano molto la teoria dei dielettrici è quella dell'elettrostrizione, della deformazione cioè che subisce un coibente quando diventa la sede d'un campo elettrico.

Molti fra noi se ne sono occupati: il Fontana, il Volpicelli, il Govi, il Righi, il Cantone. Pure nel corso degli ultimi anni non poche, e non sempre fra loro concordanti, sono le esperienze eseguite su quest'argomento, trattato anche dal lato teorico.

Basandosi infatti sui principi fondamentali della termodinamica e su quello della conservazione dell'elettricità, si sono di recente ¹⁾ stabilite le formule delle deformazioni elettriche dei dielettrici solidi isotropi, introducendo, come necessaria, la variazione che subisce la costante dielettrica d'un solido isotropo quando si deforma meccanicamente.

Le cause dell'elettrostrizione sono, da una parte, le deformazioni elastiche dovute alle forze che si esercitano su un coibente non elettrizzato posto in un campo elettrico e che diventano le pressioni elettrostatiche nel caso che le armature

1) Sacerdote. *Thèse*. Paris, 1899.

siano aderenti e, dall'altra, una modificazione dello stato molecolare della materia dielettrica. Si ammette che la modificazione dell'etere, che costituisce la produzione del campo elettrico, sia accompagnata da un'alterazione dello stato molecolare della materia sovrapposta all'etere, in virtù della quale l'elemento di volume materiale tende a contrarsi nella direzione del campo e a dilatarsi in quella perpendicolare.

Il confronto con le vecchie teorie ha condotto a concludere che ogni loro divergenza con la nuova è da attribuirsi ad un errore che, una volta rettificato, i risultati che si ottengono sono con quella perfettamente concordanti. Di più si è notato che fra le molteplici esperienze sull'elettrostrizione quelle in disaccordo con la teoria non sono che qualitative e non esenti da errori; le altre la confermano.

Fra queste le più interessanti, per la precisione ivi conseguita, sono le esperienze fatte dal Prof. Cantone su condensatori cilindrici di vetro ¹⁾. Le variazioni della lunghezza di questi son misurate direttamente con lo spostamento delle frange di interferenza prodotte per doppia riflessione d'un fascio di luce fra due piccole lamine fissate, una all'estremità inferiore del condensatore, l'altra ad un tubo collegato coll'estremità superiore di esso. Minuziose precauzioni sono prese per salvaguardarsi dalle più piccole perturbazioni che possono avere influenza sui risultati.

Da questi è dato trarre l'ordine di grandezza del coefficiente, k_1 , di variazione della costante dielettrica del coibente per una trazione perpendicolare alle linee di forza del campo. I metodi usati per trovarlo sono stati due; l'uno fondato sulla misura delle variazioni di lunghezza, l'altro sulla misura dei cambiamenti di volume esterno e interno dei condensatori.

Nonostante la piccolezza degli effetti e le imperfezioni inevitabili nella forma dei recipienti rispetto alle condizioni teoriche, i valori di k_1 trovati — sempre positivi — sono in un accordo che, dato il diverso stato fisico e chimico del vetro assoggettato all'esperienza, può dirsi soddisfacentissimo.

1) *R. Acc. Lincei*. Vol. IV, pp. 344, 471 e *R. Ist. Lombardo*. 1900 e 1901.

A queste esperienze, che mettono in chiaro la reale esistenza dell'elettrostrizione nel vetro, il More ¹⁾ e lo Shearer ²⁾ ne contrappongono altre con risultati negativi o quasi, dalle quali essi deducono esser le deformazioni per elettrostrizione che possono osservarsi o trascurabili, o attribuibili ad effetti termici.

L'attendibilità di tale conclusione è stata accuratamente esaminata dal Cantone ³⁾: risulta chiaramente che la mancanza delle necessarie precauzioni per evitare, in modo sicuro, le numerose cause disturbatrici che possono alterare profondamente i risultati di misure così delicate, toglie ogni valore alle conclusioni dei precedenti autori.

Importanti ed accurate esperienze sull'elettrostrizione furono invece compiute da Wülner e Max Wien ⁴⁾. Prescindendo da ogni concetto teorico intorno all'essenza del fenomeno, essi studiarono come vari il modulo di elasticità di un condensatore di vetro tenendo conto soltanto delle pressioni esercitate sul dielettrico dalle cariche delle sue armature. Dal confronto fra i valori del modulo ricavati dalle esperienze sulle deformazioni elettriche dei condensatori e quelli che si ottennero dalle deformazioni dei recipienti per compressione interna, o dalla misura della velocità di propagazione delle onde longitudinali, risultò che le semplici azioni meccaniche dovute alle cariche delle armature sono, quasi sempre, insufficienti a produrre le deformazioni che i condensatori manifestano.

Per condensatori di vetro turingio fu trovato che il valore del coefficiente k_1 può risultare anche positivo; pel vetro di densità elevata invece il modulo apparente di trazione riesce superiore a quello che si ricava nel caso delle ordinarie deformazioni; ciò che porterebbe, per la teoria dell'elettrostrizione, a valori negativi di k_1 . E nel caso in cui il modulo apparente risulta superiore al normale, l'esperienza diretta

1) *Phil. Mag.* 1900 e 1901.

2) *The Phys. Rev.* 1902.

3) *Rend. Ist. Lombardo.* 1901 e 1904.

4) *Ann. d. Phys.* 1902 e 1903.

prova che la costante dielettrica diminuisce veramente con la trazione.

Risulta quindi che i valori di k_1 sono molto differenti per le diverse qualità di vetro e che per talune si hanno in modo evidente valori positivi. Ciò rende ragione della divergenza che esiste nei risultati di alcune esperienze ¹⁾ eseguite, anni fa, intorno alla variazione della costante dielettrica del vetro per la trazione meccanica.

In conclusione può quindi ritenersi che le deformazioni elettriche del vetro esistono realmente e non dipendono soltanto dall'azione meccanica esercitata dalle cariche delle armature; che i valori del coefficiente k_1 di variazione relativa della costante dielettrica, per trazione perpendicolare alle linee di forza sono positivi o negativi a seconda della qualità del vetro. Ciò non può del resto meravigliare, chè le proprietà elettriche di questo corpo sono funzioni del suo stato fisico e chimico.

Le esperienze eseguite su altri dielettrici solidi scarseggiano: esistono alcune misure sul caucciù dalle quali risultò che le sue deformazioni elettriche e quelle del vetro stanno all'incirca come i rispettivi coefficienti di elasticità ²⁾ e che la deformazione dovuta ad un piccolissimo effetto termico è molto inferiore a quella generata dal campo elettrico ³⁾. Sarebbe utile ripeterle su altri corpi, specialmente con lo zolfo puro e con la paraffina dura che, come vedremo più oltre, sembra godere di notevoli proprietà elettriche ⁴⁾.

Altre ricerche sui dielettrici, di natura ben diversa dalle precedenti, sono state fatte di recente dal Malcèlès ⁵⁾ e pren-

1) Corbino, *Riv. Scient.* 1897 e *R. Acc. Lincei.* 1899 e Ercolini, *R. Acc. Lincei.* 1898 e *N. C.* 1898 e 1900.

2) Korteweg e Julius, *Wied. Ann.* 1881.

3) *N. Cim.* 1905.

4) Contraddittori sono i risultati conseguiti da vari sperimentatori, diversi anni fa, intorno alla variazione di volume presentata dai dielettrici liquidi, e i più ritengono che i fenomeni termici dovuti a conducibilità spieghino le piccole variazioni di volume che si osservano.

Pei gas una contrazione elettrica — dovuta solo a variazione del loro stato molecolare — non è stata osservata che nell'anidride carbonica.

5) *Journ. d. Phys* Settembre 1909.

dono le mosse da esperienze eseguite, or non è molto, sull'elettrodinamica.

Risulta, com'è noto, che l'effetto Rowland, messo in dubbio dal Crémieu, esiste realmente e che il risultato negativo di quest'ultimo proveniva da ciò che l'induzione elettrostatica, esercitantesi attraverso una lamina dielettrica, verso gli alti potenziali si trova soppressa. Le condizioni realizzate dal Crémieu nelle sue esperienze dei dischi giranti per lo studio della convezione erano tali infatti che dei dielettrici, come la mica, sembravano diminuire e sopprimere l'influenza d'un settore metallico mobile, in comunicazione con una sorgente a potenziale costante, su di un altro fisso a potenziale zero. Quest'effetto, attribuito ¹⁾ ad una penetrazione di cariche, si produce per un voltaggio critico ben determinato del conduttore carico che tocca il dielettrico: è da 8000 a 12000 volta per lo zolfo, superiore a 12000 v. per l'ebanite, vetro e paraffina e 4300 v. per la mica.

Il Malclès, osservando che il fenomeno costituisce un'anomalia in disaccordo con le idee emesse sui dielettrici, anche affetti di residuo, cerca di spiegarlo senza nuove ipotesi ed osserva che un'influenza sensibile deve esercitarla l'aria per effetto della sua ionizzazione. Un conduttore carico infatti finisce sempre per scaricarsi e se è in vicinanza d'una lamina dielettrica, gli ioni di segno contrario vengono ad accumularsi su di essa fino al momento in cui la sua carica totale è sufficiente per compensare, in tutti i punti esterni, quella del conduttore. Si spiega così la costatata apparizione sulla lamina d'un residuo elettrico contrario a quello del conduttore, come pure la soppressione d'influenza operata dalla lamina in seguito alla sua esposizione prolungata in un campo intenso.

Ma pure un altro fenomeno può spiegare questa diminuzione dell'effetto d'influenza: sotto l'azione del campo delle cariche positive e negative possono muoversi sul dielettrico e distribuirsi come su d'un conduttore. Tenendo conto delle perdite pei sostegni, si vede allora che una lamina dielettrica che possieda una conducibilità superficiale — dovuta all'azione

1) *Journ. d. Phys.* 1903.

di polvere, di umidità o di agenti chimici — può, fino ad un certo punto e in capo ad un certo tempo, comportarsi come uno schermo elettrostatico, cioè sopprimere l'effetto d'influenza.

Questa mobilità di cariche alla superficie può togliersi del tutto ricoprendo il dielettrico di paraffina. Ciò è dovuto alle qualità eccezionali di questo corpo, specialmente ad una varietà di paraffina dura, tratta dall'ozocherite e fusibile a 72°. Essa non presenta alcun residuo elettrico e le cariche sviluppate alla sua superficie sono prive d'ogni mobilità. Si può dire che essa è dotata di una completa *stabilità dielettrica* e si comporta praticamente come un dielettrico perfetto. Il suo potere induttore specifico è 2,30.

Approfitando di queste proprietà il Malcèlès studia altri dielettrici racchiusi nella paraffina, costruendo così delle cellule a nucleo con residuo ed a involucro impermeabile all'elettricità. Il nucleo può essere un solido od un liquido conduttore o isolante.

Il risultato delle esperienze è che la carica lenta d'un condensatore obbedisce ad una legge esponenziale e che la carica totale, nel caso d'un nucleo liquido, è quella che prende lo stesso condensatore quando si sostituisce al liquido isolante una lamina metallica della stessa grossezza.

Per spiegare questi fatti basta attribuire al liquido una piccola conducibilità: e la teoria basata sulla coesistenza del potere induttore specifico e della conducibilità rende ragione di tutti i fatti osservati in cellule di paraffina a nucleo liquido. Però nel caso d'un nucleo d'ebanite la concordanza si rivela solo nella forma esponenziale della funzione residua: l'effetto residuo totale che si osserva è inferiore al teorico, quindi il nucleo d'ebanite si comporta come un conduttore di spessore più piccolo.

Del resto esperienze precedenti a quest'ultime ¹⁾ avevano mostrato che la propagazione delle cariche elettriche attraverso il petrolio e l'olio di paraffina è confrontabile alla propagazione delle cariche attraverso i corpi cristallizzati ²⁾, conformemente a ciò che Hertz ³⁾ aveva trovato per la benzina.

1) Gouré de Villemontée. *Journ. d. Phys.* 1906.

2) Curie. *Ann. de Ch. et d. Phys.* 1889.

3) *Wied. Ann.* 1883.

Riguardo alla diminuzione dell'effetto d'influenza è da notare che esso è stato, prima che dal Crémieu, riscontrato dal Prof. Cardani nelle sue interessanti esperienze sulla costante dielettrica dello zolfo ¹⁾. Egli determinò l'attrazione che un disco carico esercitava, attraverso una lamina di zolfo, sul disco mobile, a terra, d'uno speciale elettrometro assoluto in cui gli spostamenti di questo ultimo disco si traducevano in abbassamenti di livello dell'acqua in un tubo capillare.

Risulta dalle misure eseguite che i rapporti fra il quadrato del potenziale del disco carico e l'abbassamento corrispondente di livello diminuiscono al crescer del potenziale: l'induzione diminuisce quindi e la costante dielettrica della lamina di zolfo appare sensibilmente aumentata.

È noto invero che la costante di magnetizzazione dei metalli fortemente magnetici è funzione dell'intensità del campo magnetico: e già il Pockels ²⁾ in una sua teoria ammise che, similmente, la costante dielettrica ϵ d'un mezzo isolante variesse col campo elettrico esistente all'esterno di questo mezzo. Risulta però che tale variazione nei dielettrici trasparenti, almeno studiati rispetto al fenomeno Kerr, è estremamente piccola, di un ordine di grandezza tale $\left(\frac{\epsilon - \epsilon_0}{\epsilon_0} = 1,2 \times 10^{-8}\right)$ da

non potere essere messa in evidenza con misure elettriche. Le esperienze del Prof. Cardani — eseguite con le dovute cautele per eliminare la perturbazione causata dell'elettrizzazione superficiale — indicano invece variazioni della costante dielettrica dello zolfo assai cospicue (dal 3,6 all'11,9%).

Ora, l'ionizzazione dell'aria e la possibile mobilità delle cariche che in conseguenza si generano sulle facce del dielettrico sono certamente dei fenomeni che tendono a neutralizzare l'azione del disco carico: ma che poi essi spieghino *interamente* l'effetto che, almeno nello zolfo, si osserva assai rilevante non è dato, per ora, affermare con sicurezza.

Se realmente esiste una variazione della costante dielettrica dello zolfo al crescer del potenziale, occorre vedere se

1) *L'Elettrecista*. 1892.

2) Néculea. Le phénomène de Kerr. *Scientia*. N. 16.

qualcuna fra le varie teorie formulate intorno ai dielettrici si presti a spiegare il fenomeno senza bisogno d'invocare nuove proprietà di essi.

Diverse fra queste teorie, anche recenti, rendono conto assai bene dei principali fenomeni presentati da un coibente sotto l'azione d'un campo costante, e in campi ciclicamente variabili prevedono pure il ritardo della quantità d'elettricità esistente sulle armature d'un condensatore rispetto alla differenza di potenziale e la conseguente dissipazione d'energia ad ogni ciclo. Ma — come ha mostrato il Prof. Corbino nelle sue interessanti ricerche teoriche e sperimentali sulla viscosità dielettrica dei condensatori ¹⁾ — allorchè la frequenza delle alternazioni del campo è elevata — da 2 a 4 mila cicli per secondo — queste teorie non son più valide; il detto ritardo che esse prevedono in tali condizioni sarebbe praticamente nullo, al contrario di quel che risulta dall'esperienza.

Un'altra teoria assai feconda è, com'è noto, quella dello spostamento elettrico, che rende conto dei fenomeni più vari presentati dai coibenti come il loro residuo elettrico, l'influenza delle trepidazioni e della temperatura e del notevole fatto che col metodo della rifrazione delle linee di forza si ottengono per la costante dielettrica dei valori che soddisfano alla nota relazione del Maxwell anche pei dielettrici a grande residuo. Applicandola al caso d'un campo periodicamente variabile si giunge pure a stabilire una curva di viscosità che presenta dell'analogia con la curva d'isteresi nella magnetizzazione del ferro; ma le formule che si ottengono, mal si prestano, per la loro complicazione, a stabilire se anche per le frequenze elevatissime si abbia accordo coi risultati sperimentali del Prof. Corbino.

Forse però la teoria dello spostamento potrebbe spiegare una diminuzione dell'effetto d'influenza. Bisognerebbe ritenere che la reazione esercitata sull'etere dal mezzo materiale costituente il dielettrico si mantenesse proporzionale allo spostamento dell'etere stesso solo fino ad un certo valore di esso.

G. ERCOLINI.

1) *N. Cim.* Febbraio 1905.