

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCIV.

1907

---

SERIE QUINTA

---

RENDICONTI

---

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

---

VOLUME XVI.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1907

**RENDICONTI**  
DELLE SEDUTE  
DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI  
**Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.**

~~~~~  
*Seduta del 17 novembre 1907.*

F. D' OVIDIO Vicepresidente.

MEMORIE E NOTE  
DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

*Fisica. — Sulla relazione fra la tensione superficiale e la pressione osmotica.* Nota del Corrispondente A. BATTELLI e del prof. A. STEFANINI.

1. In una nota pubblicata in questi Rendiconti <sup>(1)</sup> abbiamo cercato di dimostrare, mediante considerazioni teoriche, che, per diluizioni sufficientemente grandi, debbono ritenersi isosmotiche quelle soluzioni che hanno ugual tensione superficiale.

Il prof. Sella pubblica ora <sup>(2)</sup> alcune osservazioni che, a suo parere, mettono in dubbio la validità di quella dimostrazione. In ciò che segue noi ci proponiamo di far vedere che quelle osservazioni non toccano il nostro ragionamento, il quale, insieme con le conclusioni che ne abbiamo tratto, rimane giusto dentro i limiti di approssimazione che ci siamo imposti nella Nota sopra citata.

La nostra dimostrazione si fonda sopra un'ipotesi contenuta implicitamente nel ragionamento che facemmo, per passare dal caso di due soluzioni separatamente messe a confronto col solvente puro (equazioni 5 e 6 della nostra Nota sopra citata) al caso delle medesime due soluzioni confrontate fra di loro (equazione 7). E tale ipotesi è la seguente: Se in due soluzioni 1, 2, delle quali le superficie libere siano poste sopra uno stesso piano orizzontale, immergiamo due tubi capillari di ugual diametro, e se poniamo

<sup>(1)</sup> Vol. XVI serie 5<sup>a</sup>, 1<sup>o</sup> sem., pag. 11.

<sup>(2)</sup> Vol. XVI serie 5<sup>a</sup>, 2<sup>o</sup> sem., pag. 384.

questi due capillari in comunicazione mediante una camera contenente il solo vapore del solvente — com'è indicato nella figura 1 — è possibile, sotto determinate condizioni, disporre le cose in modo, da ottenere l'equilibrio fra le due soluzioni e il vapore che sovrasta i menischi nei capillari.

Ammesso questo, risulta evidente la relazione

$$(1) \quad p_2 - p_1 = \frac{2d}{\rho} \left( \frac{\alpha_1}{s_1} - \frac{\alpha_2}{s_2} \right)$$

fra le tensioni di vapore  $p_1$  e  $p_2$  delle due soluzioni, le loro tensioni super-

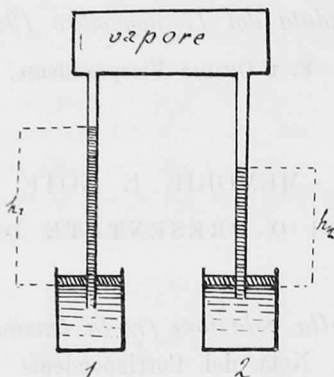


FIG. 1.

ficiali  $\alpha_1, \alpha_2$ , i loro pesi specifici  $s_1, s_2$ , la densità media  $d$  del vapore, e il raggio dei due tubi capillari.

Ora il Sella nota che in un sistema così costituito ha luogo l'evaporazione anche delle superficie libere delle soluzioni e che per l'equilibrio è necessario disporre quelle superficie a livello diverso, non sullo stesso piano orizzontale. Perciò la relazione (1) dedotta in questa ipotesi, secondo il Sella, non potrebbe sussistere.

Ma, sebbene non sia esplicitamente notato nella pubblicazione alla quale il prof. Sella si riferisce, è chiaro che la distillazione dalle superficie libere delle due soluzioni è eliminabile con i più semplici artifici usati nelle trattazioni termodinamiche.

Infatti, per questo basterà togliere le superficie stesse dal contatto con l'ambiente esterno, sia sovrapponendovi un liquido privo di tensione di vapore, sia sovrapponendovi uno stantuffo perfettamente mobile. Facendo così non c'è più da preoccuparsi che dell'evaporazione dai menischi capillari i quali si trovano ad altezze

$$h_1 = \frac{2\alpha_1}{s_1 \rho}$$

$$h_2 = \frac{2\alpha_2}{s_2 \rho}$$

dalle superficie dei liquidi in cui sono immersi i tubi; e per ottenere l'equilibrio basterà disporre questi menischi ad altezze diverse, in modo che ciascuno sopporti dal vapore sovrastante quella pressione che gli compete.

Ma le altezze  $h_1$  e  $h_2$  dipendono da  $\rho$ , e la loro differenza può assumere quel valore che più ci piace variando convenientemente il raggio dei tubi. Dunque se la soluzione che si dispone ad un livello più alto ha una tensione di vapore più piccola, noi possiamo mantenere allo stesso livello le superficie esterne e rendere la differenza  $h_2 - h_1$  tale, che la colonna di vapore

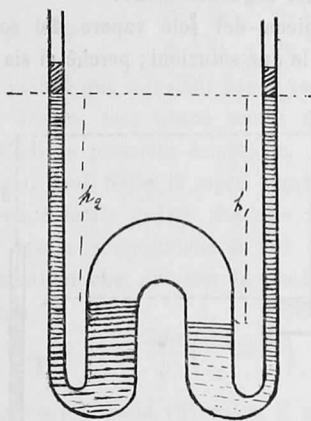


FIG. 2.

che intercede fra i due menischi abbia un peso uguale alla differenza delle tensioni di vapore relative ai due menischi; allora questi supporteranno ognuno la pressione che è necessaria per l'equilibrio e non vi sarà passaggio di liquido da una soluzione all'altra. Esprimendo che questa condizione è verificata, si trova la relazione (1).

Se, contrariamente a quanto abbiamo supposto qui sopra, il liquido che si dispone a un livello più alto sopporta, nell'equilibrio, una tensione di vapore più grande, basterebbe rifare le stesse considerazioni sopra lo schema della figura 2. Allora i livelli esterni sarebbero disposti ad altezze diverse e i menischi sarebbero posti sullo stesso piano orizzontale. Si intende che in tal caso, per impedire l'evaporazione dei menischi, è necessario sovrapporvi o lo stantuffo ideale o il liquido privo di tensione di vapore, e tale, per di più, che non alteri la tensione superficiale delle due soluzioni. Dunque anche in questo caso si può stabilire una relazione analoga alla (1) e precisamente

$$p_1 - p_2 = \frac{2d}{\rho} \left( \frac{\alpha_1}{s_1} - \frac{\alpha_2}{s_2} \right).$$

Però in questo caso le tensioni di vapore che compariscono nel primo

membro sono quelle che competono alle superficie piane delle due soluzioni; ossia sono le tensioni di vapore propriamente dette delle due soluzioni. Per avere una formula valevole per i due casi, scriveremo

$$(2) \quad p_1 - p_2 = \pm \frac{2d}{\rho} \left( \frac{\alpha_1}{s_1} - \frac{\alpha_2}{s_2} \right).$$

2. Il prof. Sella afferma che, per avere il dislivello a cui si debbono trovare le due superficie dei menischi perchè non avvenga da essi la distillazione, bisogna operare nel seguente modo:

In una camera ripiena del solo vapore del solvente siano due recipienti (fig. 3) contenenti le due soluzioni; perchè vi sia equilibrio, le superficie

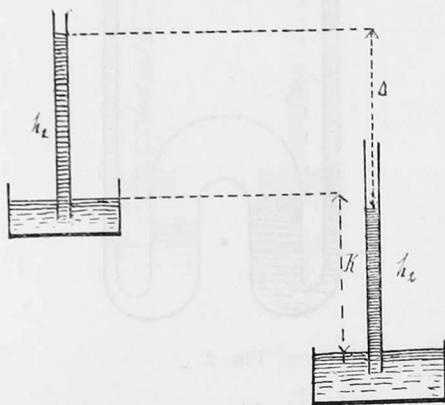


FIG. 3.

delle due soluzioni dovranno trovarsi a un dislivello K, tale, che la differenza delle tensioni di vapore delle due soluzioni sia uguale al peso della colonna di vapore di sezione unitaria e di altezza K. Se poi nei due liquidi si immergono due capillari di ugual diametro, si avranno due ascensioni di altezza  $h_1$  ed  $h_2$  a seconda delle loro coesioni specifiche. Se chiamiamo  $A$  la differenza fra gli estremi delle superficie nei capillari, nel caso dell'equilibrio, essendo  $d$  la densità media del vapore, vale la relazione:

$$A = \frac{p_1 - p_2}{d} - (h_1 - h_2).$$

Tutto ciò sta benissimo, ma non contraddice in nessun modo le nostre osservazioni, che si riferiscono a casi essenzialmente diversi. Del resto è notevole il fatto che anche per questa via si può ritrovare il nostro risultato.

Infatti,  $A$  dipende dal raggio dei tubi capillari; orbene, prendiamo tubi tali che  $A$  sia zero. Ciò sarà possibile ogni volta che si tratti di tali soluzioni, che quella che ha un'altezza capillare maggiore abbia anche una tensione di vapore maggiore. Per queste soluzioni si avrà dunque con un raggio conveniente dei tubi capillari

$$p_1 - p_2 = d(h_1 - h_2),$$

ossia l'equazione (1) a cui eravamo arrivati per altra via.

3. Stabilita così la relazione

$$p_1 - p_2 = \pm \frac{2d}{\rho} \left( \frac{\alpha_1}{s_1} - \frac{\alpha_2}{s_2} \right),$$

abbiamo dimostrato che quando due soluzioni hanno tensioni superficiali uguali e sono sufficientemente diluite, esse hanno anche uguali sensibilmente le tensioni di vapore e quindi le pressioni osmotiche.

Le osservazioni che il prof. Sella fa sopra quest'ultima parte del ragionamento sono giuste, ma è facile vedere che esse sono solamente formali. Infatti, per dimostrare quella proposizione si può ragionare così: consideriamo una coppia di soluzioni che abbiano le tensioni superficiali uguali,  $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha$ : allora sarà

$$(3) \quad p_1 - p_2 = \frac{2d\alpha}{\rho} \left( \frac{1}{s_1} - \frac{1}{s_2} \right)$$

ammesso che per quella coppia nella (2) valga il segno  $+$ . Ora, diluiamo le due soluzioni mantenendole sempre di ugual tensione superficiale. Per tutte le nuove coppie che così si ottengono ci sarà un particolare valore di  $\rho$  pel quale varrà la relazione (3). Ma procedendo con la diluizione, il binomio  $\frac{1}{s_1} - \frac{1}{s_2}$  diventa sempre più piccolo e tende verso zero. Insieme con esso tenderà verso zero la differenza fra le due tensioni di vapore, quando si ammetta che al diminuire del valore  $\left( \frac{1}{s_1} - \frac{1}{s_2} \right)$  non diminuisce con uguale rapidità il valore di  $\rho$ .

Noi faremo tale ipotesi, la verità della quale sarà provata dalla concordanza fra le risultanze sperimentali e quelle teoriche.

Posto ciò, le soluzioni potranno sempre ridursi tali da avere sensibilmente la stessa tensione di vapore o relativamente a menischi capillari di ugual curvatura, o relativamente a superfici piane. Però, secondo le ipotesi sopra ammesse, si vede subito che se due soluzioni hanno uguale tensione di vapore rispetto a due menischi capillari di ugual curvatura, esse hanno ugual tensione di vapore anche rispetto alle superficie piane.

Quindi abbiamo ancor sempre la conclusione generale che, se due soluzioni hanno ugual tensione superficiale e sono sufficientemente diluite, esse hanno anche ugual tensione di vapore e quindi ugual pressione osmotica.