

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI
ANNO CCLXXXIX.
1892

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME I.

2° SEMESTRE



ROMA
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1892

« Si possono poi formare 24 coniche passanti per due punti della prima, due della seconda e due della terza. Onde:

« Per una terna di 6^a specie esistono solo 4 coniche intersecanti due delle date in due punti, e la terza in 4 punti; ed esistono poi 24 altre coniche intersecanti in soli 2 punti ciascuna delle date. Le prime 4 formano un aggruppamento, che possiamo chiamare circolare, cioè si possono ordinare in modo che ciascuna abbia 4 punti comuni colla seguente e colla precedente e l'ultima colla prima ».

§ 8. — Proprietà geometrica della terna contenente due coppie di 1^a specie e una di 2^a.

« Questa terna è rappresentata da a, b, c_3 , cioè:

(12. 23. 34. 41) (13. 24. 56. 78) (15. 35. 17. 37)

e si può riconoscere facilmente che possono formarsi 32 coniche intersecanti in due punti ciascuna delle date, come per es.:

(12. 13. 35. 25) , (23. 56. 35. 26) , ecc. ecc.

« Rispetto alla terna di 4^a specie esistono 32 coniche che intersecano in 2 soli punti ciascuna delle date, e non ne esistono di quelle che intersecano in due punti due delle date e in quattro punti la terza ».

« Questa proprietà è analoga a quella della terna di 3^a specie studiata nel § 6, ma, oltre che si potrebbe facilmente riconoscere che in questa le 32 coniche trovate, si configurano fra loro in maniera diversa che le 32 coniche del § 6, resta però sempre che la differenza fra le due terne (la 3^a e la 4^a) è data dalla diversa natura delle coppie che contengono.

« Questo è lo studio completo delle terne contenenti *almeno una coppia di 1^a specie*. In una prossima Nota considererò le terne contenenti tutte coppie di 2^a specie ».

Fisica. — *Sul punto critico e sui fenomeni che lo accompagnano.* Nota di GIULIO ZAMBIASI, presentata dal Socio BLASERNA.

« La equazione caratteristica dei fluidi nella forma datale da Van der Waals e da Clausius, è applicabile direttamente agli aeriformi, e si estende ai liquidi nella supposizione che vi sia continuità fra questi stati. Essa esige l'esistenza d'uno stato particolare e determinato, detto *critico*, in cui i volumi specifici del liquido e del suo vapore saturo sono uguali, che ha una importanza fondamentale in termodinamica, perchè coi suoi elementi critici si determinano le costanti di ciascun corpo, si costruisce la *equazione iso-*

termica ridotta comune a tutti i corpi (Blaserna, *Teoria cinetica dei gas*, p. 139), e col calore specifico se ne ricava la *equazione caratteristica* di M. Massieu, (Poincarè, *Thermodyn.*, n. 125), donde le proprietà termiche e meccaniche dei fluidi.

• Io ho tentato di portare un piccolo contributo allo studio sperimentale del punto critico, perchè i dati della esperienza sono ben lungi dal rispondere alla precisione delle teorie: anzi i fisici sperimentatori non sono ben d'accordo *sul modo di concepire lo stato critico*, meno ancora *sui segni ai quali si riconosce*: donde la mancanza di precisione di linguaggio, e la discrepanza nelle misure degli elementi critici. Questo lavoro si riduce ad una investigazione del contorno del punto critico.

• *Dati della esperienza.* — Cagniard Latour, nel 1822, pel primo chiamò critico lo stato d'un corpo allo sparire della superficie di separazione del liquido dal suo vapore saturo, quando si riscalda in un vaso chiuso: e lo definì: *una ebollizione totale del liquido, senza mutamento di volume*. Dopo di lui molti hanno preso per elementi critici la temperatura, la pressione e il volume che ha il corpo alla sparizione del menisco.

• Drion, 1845, estese l'esperienza di Cagniard Latour a diversi corpi.

• Faraday, 1845, accennò alla possibilità di liquefare i gas detti permanenti, col portarli a temperatura inferiore alla critica.

• Andrews, 1861, col noto digramma delle isoterme diede la illustrazione geometrica della equazione dei fluidi. Il campo è diviso in due regioni dalla isoterma critica. Lo stato unico possibile nella regione superiore è il gas; la inferiore è divisa in tre dalla *linea del liquido o dei volumi specifici* (MCN fig. D): I^a regione di puro vapore; II^a di puro liquido; III^a di liquido e vapore saturo. Il punto (C), al quale fanno termine tutte le regioni, è il *punto critico* (Annales de Ch. et de Phys. s. 2^a, v. 21, 22, IV 21).

• Amagat, 1878 e 1891 (Comptes-Rendus) estese il digramma delle isoterme a più larghi limiti di temperatura e pressione.

• Pictet et Cailletet, 1877, Hautefeuille, et Chappuis, 1882, Wroblewski e Olzewski, 1883, confermarono il concetto teorico di temperatura critica, liquefacendo i gas permanenti come predisse Faraday (Journal etc.).

• Wolf e Haunay, 1881, presero per indizio di temperatura critica lo stabilirsi del livello nei tubi capillari.

• Vincent, et Schappuis, 1886, misurarono la temperatura critica facendo la media delle temperature vicine alla sparizione del menisco, (Journal, s. 2^a v. I, V).

• Ramsay, Haunay, 1880, Jamin, 1883, Cailletet et Mathias, 1886, Cailletet et Collardeau, 1889 (l. c. I, X, s. 2^a, v. I, II, V, VIII), e poi nel 1891 (Comptes Rendus 563), ritengono che lo stato liquido perduri dopo la sparizione del menisco, perchè conserva le proprietà spettroscopiche, e quella di disciogliersi sostanze solide e di colorarsi, mentre il vapore non ne manifesta

alcuna. Golitzine ne vede una prova nel fatto che il menisco scompare a diverse altezze nel tubo, secondo le diverse quantità del corpo.

* Cailletet, et Collardeau lo dimostrarono *coll'esperienza del tubo ad O*, che consisteva nell'inchiudervi del mercurio o acido solforico, sulle cui superficie libere disponevano due diverse colonne liquide di acido carbonico producendo un dislivello. Col riscaldamento diminuiva il dislivello, ma non essendo cessato allo sparire del menisco, quei signori conchiusero che la temperatura critica non è temperatura di eguale densità dei due stati, nè di ebollizione totale; ma di miscuglio di liquido e vapore più o meno denso secondo il rapporto delle loro masse. Il corpo passa dallo stato liquido a quello di gas con variazione continua della densità, per uno stato intermedio di dissoluzione di liquido e di vapore

* Wroblewski, 1886, (Journal II, V) non persuaso che la isoterma critica sia limite tra i due stati liquido e gas, sostituisce le sua *curva fondamentale*, cioè la curva delle tensioni massime dei vapori; prolungata oltre al punto critico colla curva delle pressioni dei prodotti minimi $p v$ che sembra coincidere colla curva della densità critica (fig. E e C). Le curve di eguali densità cadono al disopra (regione del liquido), o al disotto (regione del gas) secondochè la densità è maggiore o minore della critica.

* Cailletet et Collardeau, 1889, osservando che le curve di tensione massima dell'acido carbonico coincidevano fino alla sparizione del menisco, e poi divergevano per ogni rapporto del liquido al suo vapore, tennero per punto critico il punto di divergenza. Accortisi nel 1891 sull'acqua che variando assai quel rapporto, il diagramma prendeva una configurazione penniforme; limitarono le diverse quantità del corpo per poter raggiungere lo stato critico e misurarne gli elementi.

* Gli stessi autori costruirono direttamente le linee dei volumi specifici del liquido e del vapore, misurando il volume occupato dal liquido allo scomparire dell'ultima bollicina di vapore colla compressione o al ricomparire rarefacendo; similmente il volume del vapore allo scomparire l'ultima goccia di liquido colla rarefazione e viceversa. Il punto d'incontro delle due linee è il critico.

* Avenarius non ottenne un incontro soddisfacente (vedi A. Battelli, Memorie della R. Accad. delle Sc. di Torino, XL, XLI, s, 2^a).

* Amagat, 1892 (Journal, luglio) modificò questo metodo, misurando i volumi V e V' del liquido e vapore del corpo in istato d'equilibrio normale ad ogni temperatura, sulle curve di rapporto costante $\frac{V}{V'} = \text{cost.}$; e misurando le variazioni ΔV e $\Delta V'$ al variare del volume totale colla compressione per ogni temperatura, dette D e D' le due densità ne calcolava i valori colla relazione dei vapori saturi: $\frac{\Delta V}{\Delta V'} = \frac{D'}{D}$, e colla seguente: $D V + D' V' = P$

che dà il peso della massa inchiusa. Ottenne una curva (fig. E) sensibilmente parabolica, il cui diametro, luogo delle medie delle densità, è rettilineo e leggermente inclinato sull'asse delle temperature. L'estremità (C) del diametro è punto critico; e la sua ordinata (isoterma critica) determina il punto (C) critico sulla curva delle tensioni massime. Sullo stesso diagramma costruì la curva dei volumi specifici, col diametro perpendicolare a quello delle densità, e ne dimostrò la reciproca dipendenza.

• Lasciando altri lavori che non hanno metodi speciali ma sono diretti ad estendere il campo delle esperienze, ricordo la Memoria di H. Pellat, *Sulla definizione e determinazione del punto critico* (Journal, giugno 1892). Dalla considerazione delle isoterme di Andrews prevede i risultati dei sig.¹ Cailletet, e Collardeau: *Il liquido e il vapore persistono con densità diverse oltre la temperatura di sparizione del menisco*. Ragiona così: « L'esperienza prova che si può variare in larghi limiti il rapporto della massa liquida a quella del vapore, eppure avviene la sparizione a certa temperatura, prima per conseguenza che la retta (C' C) figurativa dello scaldamento a volume (critico) costante incontra la curva (MCN) dei volumi specifici ». La Memoria arriva a questa conclusione: « E impossibile conservare lo stesso nome alla temperatura t_c di sparizione del menisco, e alla critica T_c . Non si sa di certo se t_c sia la stessa per un medesimo corpo; del resto t_c non riguarda che il fenomeno di sparizione ».

• Le mie esperienze, si riducono a tre gruppi:

• I. Applicazione dell'esperienza del tubo ad O all'etere commune.
• II. Produzione del fenomeno di Cagniard-Latour con tubi semplici contenenti diverse quantità di etere.

• III. Produzione dello stesso comparativa, con due o tre tubi riscaldati nello stesso bagno.

• Preparazione. — Ho scelto l'etere commune perchè ad esso non fu applicata da alcuno la prova del tubo ad O. Nelle prime prove usai dell'etere favoritiomi gentilmente dal prof. Cannizzaro, e rettificato da me all'Istituto Chimico. Lo lavai ripetutamente con acqua distillata, lo distillai più volte sulla calce; finalmente col sodio levai le ultime tracce di acqua. Feci le ultime prove con etere purissimo donato a quest'uopo dall'illustre Pictet al prof. Blaserna.

• Lavai diligentemente i tubi di vetro con potassa, con acido nitrico, con acqua distillata, e li asciugai con aria calda. Per eliminare l'aria riseciacquava il tubo collo stesso etere, lo riempiva e lo riscaldava a bagnomaria, facendo evaporare finchè restava la quantità di etere che io desiderava, e tosto lo chiudeva al cannello. Il tubo ad O fu costruito da Augusto Zanchi sottomeccanico dell'Istituto fisico di Roma; ha i due lati raccostati e paralleli per comodità di misura e per uniformità di riscaldamento.

• L'apparecchio di riscaldamento consta: 1.º Di un astuccio cilindrico di ghisa, chiuso alla base di doppia reticella, con due fessure (*ad' bb'*) sullo

stesso piano meridiano che permettono d'illuminare e osservare l'interno. 2.° D'un vaso di vetro sottile pel bagno, vestito di reticella nella parte inferiore, sospeso lungo l'asse del cilindro senza toccare le pareti nè il fondo. Il bagno era di olio di colza. 3.° D'un tubo di vetro aperto disposto simmetricamente all'asse del vaso, con una strozzatura verso la base che serviva a tenere sospesi in mezzo al bagno i tubi di prova inchiusi.

« Il riscaldamento era fatto con una lampada Bunsen opportunamente regolata: l'illuminazione con una fiamma di gas a ventaglio.

« *Modo di procedere nell'esperienza del tubo ad O.* — Il tubo era della forma descritta nella fig. (a). Conteneva tanto mercurio che le superficie di livello arrivavano ai lati paralleli: il resto era occupato dall'etere: il rapporto iniziale dei volumi del liquido e del suo vapore era $\frac{v}{v'} = \frac{5}{7}$ a 18° C.

« Distribuiva inizialmente l'etere in parti disuguali nei due lati del tubo, sicchè producevano un dislivello nel mercurio: e poi riscaldava l'apparecchio lentamente. Non procedeva alle misure se prima non era sicuro che il riscaldamento era uniforme: il che era facile a riconoscere perchè il tubo accusava tosto la diversa temperatura dei due lati funzionando da apparecchio distillatore. — Leggeva sul termometro le temperature e misurava col catetometro i dislivelli corrispondenti nel mercurio, come dice la seguente tavola:

I. prova		II. prova		III. prova		IV. prova	
temp.	dislivello	temp.	dislivello	temp.	dislivello	temp.	dislivello
	m.m.		m.m.		m.m.		m.m.
142°	3,23	148°	3,27	145°	0,90	144°	2,76
157°	2,90	170°	2,66	162°	0,86	160°	2,55
173°,5	2,40	176°	2,41	165°,5	0,83	168°	2,36
182°	1,96	181°	2,10	178°	0,76	179°	1,96
188°	1,46	185°	1,86	184°	0,65	183°	1,62
194°,2	0,60	190°	1,40	190°	0,50	185°	1,46
195°	0,47	193°,5	0,85	194°	0,26	187°	1,36
196°,2	0,00	195°	0,50	195°,9	0,00	189°	1,10
		196°	0,00			191°	0,92
						193°	0,68
						194°,5	0,40
						196°	0,00

« I dislivelli sono segnati in mm. ma in realtà erano numeri proporzionali; inoltre sono ridotti ad una stessa temperatura per mezzo della formula $h_o D_o = h_t D_t$ (h e D sono dislivello e densità del mercurio), colla tavola delle densità del mercurio di von Levy, tolta dal Landolt. Non ho fatto le

solite correzioni termometriche perchè le misure non hanno valore assoluto ma relativo. Colla tavola ho costruito un diagramma portando le temperature sull'asse delle ascisse e i dislivelli sull'asse delle coordinate; e ne ho ricavato la seguente tabella che indica l'andamento del dislivello alle diverse temperature:

temp.	I. prova dislivello	II. prova dislivello	III. prova dislivello	IV. prova dislivello
140°	3,27	3,40	0,90	2,83
145°	3,18	3,32	0,89	2,78
150°	3,07	3,21	0,88	2,70
155°	2,96	3,10	0,87	2,62
160°	2,84	2,98	0,85	2,54
165°	2,70	2,84	0,83	2,41
170°	2,53	2,66	0,81	2,28
175°	2,32	2,48	0,78	2,10
180°	2,05	2,18	0,72	1,87
185°	1,71	1,84	0,63	1,50
190°	1,20	1,37	0,50	1,05
193°	0,82	0,92	0,34	0,68
195°	0,47	0,53	0,17	0,32
196°	0,00	0,00	0,00	0,00

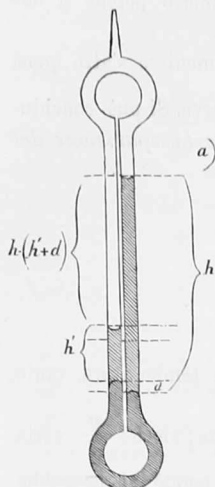
• La temperatura 193° segna la sparizione del menisco; 196° segna il livello del mercurio. Evidentemente il risultato è quello stesso di Cailletet: alla sparizione rimane un dislivello diverso secondo il valore iniziale. È confermato da un fatto sempre da me osservato sulla posizione relativa dei due menischi, che prima della sparizione mantenevano distanza uguale, ma dopo riapparivano alla stessa distanza, ovvero livellati, secondochè la temperatura si abbassava tosto, ovvero a qualche grado (3° almeno) sopra la temperatura di sparizione. Inoltre è da notarsi: che il livello del mercurio era raggiunto a 196° col solo riscaldamento, indipendentemente dal dislivello iniziale, e che il dislivello dapprincipio decresce lentamente, poi rapidamente; l'andamento segna approssimativamente quello della differenza delle densità del liquido e del vapore.

• Infatti chiamando D_l , D_v , D_m , le densità del liquido, del vapore e del mercurio, h e h' l'altezza delle colonne d'etere liquido; sarà $h - (h' + d)$ quella del vapore che tende a stabilire il livello del mercurio. Per la legge d'idrostatica che esprime le condizioni d'equilibrio di più liquidi in vasi comunicanti si avrà:

$$hD_l = dD_m + h'D_l + [h - (h' + d)]D_v$$

* Per conoscere l'andamento della differenza delle densità si può scrivere:

$$(h - h')(D_l - D_v) = dD_m - dD_v \quad (1)$$



* Ora il dislivello $h - h'$ dell'etere cresce così poco colla temperatura, che si può considerare come costante. D_m è costante perchè si riduce alla temperatura iniziale. Il termine dD_v è piccolo assai ad ogni temperatura e tende allo zero con d . Si può quindi ritenere che la differenza $D_l - D_v$ sia sensibilmente proporzionale al dislivello d del mercurio *c. d. d.*

* Inoltre al limite per $d = 0$ cioè quando è raggiunto il livello del mercurio si avrà dalla (1)

$$(h - h')(D_l - D_v) = 0 \quad (2)$$

ma $h - h'$ non tende a zero, ma a crescere colla temperatura per la legge della dilatazione, dunque sarà: $D_l - D_v = 0$ che è la relazione di definizione di stato critico. Era mia intenzione di riscontrare colla mia esperienza questo fatto fisico dell'uguaglianza delle due densità allo sparire del menisco; $D_l = D_v$; ma in vero non riuscì la prova: a 193° sparve il menisco cioè $h - h'$ divenne indeterminato; a 196° ebbi $d = 0$, ma non si può dire che: $D_l - D_v = 0$ non avendovi separazione dei due stati; piuttosto ottenni uno stato equivalente a $h - h' = 0$ cioè una distribuzione omogenea della massa nel tubo, e n'è prova il fenomeno inverso della condensazione dell'etere in parti eguali nei due lati del tubo. Per rendermi conto di questo risultato, ricorsi ad altre esperienze, che riferisco, riservandomi a trarre tutte le conclusioni in altro scritto.

* II. Riscaldai separatamente una dozzina di tubi semplici, ma per gli inevitabili scoppi non ne conservai che sette, sui quali misurai il rapporto dei volumi del liquido e del vapore alla temperatura ordinaria 18° C. che

$$\text{segno: } \frac{v}{v'} = \frac{1}{4}, \frac{2}{5}, \frac{1}{2}, \frac{6}{11}, \frac{4}{5}, \frac{9}{10}, \frac{7}{5}.$$

* Nel tubo dove il rapporto era $\frac{v}{v'} = \frac{1}{4}$ la colonna liquida crebbe di qualche mm., poi diminuì finchè evaporò totalmente il liquido.

* Nel tubo dove il rapporto era $\frac{v}{v'} = \frac{7}{5}$ il liquido dilatò fino a riempire il tubo condensando tutto il vapore.

* Negli altri tubi dove il rapporto era $\frac{v}{v'} = \frac{1}{2}, \frac{6}{11}, \frac{4}{5}, \frac{9}{10}$ il menisco si innalzò fino ad un certo limite per ogni rapporto e poi scomparve.

• Nel tubo dove il rapporto iniziale era $\frac{v}{v'} = \frac{4}{5}$ il rapporto finale era incirca $\frac{v}{v'} = \frac{8}{1}$. La misura è difficile a farsi col catetometro perchè il menisco s'innalza con moto sensibile. Nel tubo $\frac{v}{v'} = \frac{2}{5}$ il menisco s'alzò quasi un centimetro poi ricalò alla posizione iniziale e scomparve. Si può concludere: *che i rapporti limiti entro i quali può avvenire la sparizione del menisco sono compresi:*

• Il rapporto limite inferiore tra $\frac{1}{4}$ e $\frac{2}{5}$.

• Il rapporto limite superiore tra $\frac{9}{10}$ e $\frac{7}{5}$.

• Il rapporto $\frac{v}{v'}$ tende ad un valore massimo colla temperatura tanto maggiore quanto più l'iniziale è vicino al limite superiore; sicchè $\frac{v}{v'}$ varia tanto meno quanto più s'accosta al limite inferiore che perciò si dovrebbe mantenere costante.

• III. Prove comparative. — Riscaldai nello stesso bagno due tubi dove $\frac{v}{v'} = \frac{9}{10}$, $\frac{6}{11}$; e potei far scomparire e ricomparire il menisco più volte nel primo, senza che nell'altro accennasse neppure. Rifeci la prova con tre altri tubi e già era scomparso nel primo e nel secondo dov'era maggiore il rapporto $\frac{v}{v'}$ quando scoppì l'apparecchio. Finalmente ne preparai altri tre tagliati dalla stessa canna di vetro, colla stessa lavatura, e chiusi al cannello colle stesse precauzioni, sempre coll'etere di Pictet. La prima prova fu fatta a riscaldamento lentissimo: *il menisco scomparve secondo l'ordine decrescente dei rapporti:*

$$\frac{v}{v'} = \frac{2}{5}, \frac{2}{4}, \frac{4}{5} = \frac{8}{20}, \frac{10}{20}, \frac{16}{20}$$

Fra la sparizione del III e del II, intervallo: 58''

Fra la " del II e del I, " 63''.

• *Il menisco riapparve nell'ordine inverso:*

tra la apparizione del I e del II, intervallo: 50''

" del II e del III " 41''.

• Rifeci le prove col termometro, costruito da Baudin:

« La sparizione del menisco avvenne nel tubo :

di rapporto	$\frac{v}{v'} = \frac{16}{20}$	a temp.	189°,8
"	$\frac{v}{v'} = \frac{10}{20}$	"	190°,0
"	$\frac{v}{v'} = \frac{8}{20}$	"	190°,3.

Gli intervalli di tempo tra le due sparizioni erano: 44" e 53", tra le apparizioni in ordine inverso: 38" e 31". La apparizione avviene costantemente alla stessa temperatura della sparizione.

« *Di qui si può concludere che la temperatura di sparizione del menisco non è costante per uno stesso corpo; ma dipende dalla diversa quantità del corpo che s'inchiude in dato volume.*

« Lasciando ogni discussione, noto soltanto che il punto di sparizione si può colpire con molta precisione perchè il menisco diviene piano e presenta sulla faccia inferiore una riflessione totale che lo rende splendente; e allo sparire s'oscura essendo sostituito da una sezione opaca che dà l'apparenza d'una strozzatura nelle generatrici del tubo che non sembrano più spezzate ma incurvate verso l'asse del tubo. Pare che gli indici di rifrazione varino con continuità. La riapparizione è preceduta da una nubecola bianchissima, che svanisce restringendosi in un disco splendente colpito da doppia pioggia apparente, all'ingiù pel condensarsi dei vapori sovrasaturi, all'insù per lo sprigionarsi del vapore dalla massa liquida.

« *NB.* La diversità delle temperature di sparizione nella I e nella III esperienza si deve alla diversità dell'etere usato; inoltre nella I adoperai il termometro di Solaz, nella III quello di Baudin ».

Fisica. — *Il punto critico e il fenomeno di sparizione del menisco, nel riscaldamento d'un liquido a volume costante.* Nota di GIULIO ZAMBIASI, presentata dal Socio BLASERNA.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Elettricità. — *Sur le champ électrique tournant.* Nota dell'ing. DÉSIKÉ KORDA, presentata dal Socio BLASERNA.

« J'ai l'honneur de vous prier de vouloir bien faire droit à ma réclamation suivante :

« Je viens de lire dans le fascicule du 16 octobre des « Rendiconti delle sedute della R. Accademia dei Lincei » la communication de M. Riccardo Arnò