ATTI

DELLA

REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCIX.

1912

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXI.

1° SEMESTRE.

ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1912

Fisica. — *Sull'indipendenza della formula di Laplace per la capillarità dalla legge con cui varia la densità nello strato superficiale dei liquidi.* Nota di G. Guglielmo, presentata dal Socio P. Blaserna.

Laplace ha trovato come varia la pressione interna dei liquidi, prodotta dalla coesione, quando varia la forma della superficie, supponendo i liquidi costituiti da materia attraentesi immobile (anche nelle ultime particelle) e continua, e supponendo che la densità varii bruscamente, senza passare pei valori intermedii, da quella dell'interno del liquido a quella, supposta nulla, dell'esterno.

Come trovasi esposto in principio del trattato di van der Waals, *Sulla continuità dello stato liquido e gazoso*, più diffuso e più accessibile delle opere di Laplace, questi ha supposto che l'attrazione reciproca di due volumi dv, dv' del liquido di densità D, distanti r, fosse espressa da $dv.dv'.D^2\varphi(r)$, ossia fosse proporzionale al prodotto delle masse attraentisi e ad una funzione della distanza che diviene nulla se questa è apprezzabile.

Ora poichè molte proprietà dei liquidi hanno condotto a considerarli come costituiti da particelle o molecole isolate attraentisi e dotate di movimento rapidissimo (diverso in grandezza e direzione per le diverse molecole anche della stessa specie) il quale impedisce che esse obbedendo alla attrazione reciproca si riuniscano in una massa continua, ne risulta anzitutto che non è più così evidente che l'attrazione dei due elementi di volume sia proporzionale al prodotto delle masse di essi elementi; difatti al variare della loro densità non solo varieranno in proporzione le masse attraentisi, ma varierà altresì la distanza delle molecole, specialmente quella delle molecole contigue, l'azione delle quali è preponderante. Inoltre se la coesione è dovuta, come par molto probabile, all'attrazione delle cariche elettriche delle molecole variamente orientate, col variare della densità e quindi della distanza media delle molecole potrà prodursi una diversità nell'orientamento medio delle molecole contigue e quindi nell'attrazione reciproca. Può esser, almeno in parte, dovuto a ciò il fatto che la costante a della formula di van der Waals, la quale moltiplicata pel quadrato della densità rappresenta appunto la pressione dovuta alla coesione, non è che approssimativamente costante, anzi quando la densità raggiunge i valori soliti pei liquidi varia notevolmente.

Inoltre risulta dalla suddetta costituzione dei liquidi, che mentre nell'interno di essi il numero di molecole che attraversano una superficie qualsiasi in un senso è certo uguale al numero di quelle che l'attraversano in senso contrario, nello strato superficiale invece, ogni molecola essendo soggetta da parte delle molecole circostanti a forze la cui risultante è diversa da zero e diretta verso l'interno del liquido, ne segue che supposte inizialmente uguali le densità da entrambi le parti d'una superficie parallela a quella del liquido e contenuta nello strato superficiale, il numero di molecole che attraversano questa superficie dirette verso l'esterno sarà minore di quello delle molecole che l'attraversano dirette verso l'interno del liquido e si produrrà così una diminuzione di densità all'esterno, un aumento all'interno di essa superficie finchè l'effetto di questa differenza non compensi quello della risultante suddetta. La densità del liquido quindi nello strato superficiale andrà decrescendo dall'interno all'esterno (così come nell'atmosfera per effetto della gravità la densità va decrescendo al crescere dell'altitudine). Sebbene la legge colla quale varia questa densità sia ignota pare molto probabile che essa tenda asintoticamente verso la densità del vapore all'esterno e verso la densità del liquido all'interno.

Se s'introducono queste due modificazioni (l'attrazione funzione incognita della densità, la densità variabile) nel processo di calcolo di Laplace s'incontrano delle difficoltà che impediscono di giungere al noto valore $K + H/R$ per la pressione dell'interno dei liquidi dovuta alla coesione. È noto che Poisson tenendo conto della variazione della densità nello strato superficiale, giunse bensì alla stessa espressione ma con valori essenzialmente diversi delle costanti (cioè K piccolissimo rispetto ad H), ma parecchi fisici hanno dimostrato che il calcolo di Poisson non è completo, e perciò i valori da lui trovati per le costanti non sono ammissibili.

Credo che possa presentare qualche interesse la seguente dimostrazione (che pur non differisce essenzialmente da quella di Laplace) della formula della capillarità, nella quale dimostrazione non si fa alcuna ipotesi nè sull'influenza della densità sull'attrazione di due elementi di massa, nè sulla variazione della densità nello strato superficiale e solo si suppone che la legge con cui varia la densità nell'interno dello strato superficiale non dipenda (nemmeno numericamente) dalla forma della superficie (ossia che ad uguali profondità si abbiano sempre uguali densità), ipotesi che appare molto probabile se si considera che rispetto allo spessore (inapprezzabile) dello strato superficiale, i raggi di curvatura soliti della superficie del liquido possono considerarsi come infinitamente grandi, ossia che per estensioni di superficie dell'ordine di grandezza del suddetto spessore, essa può considerarsi sempre come piana. Più rigoroso sarebbe bensì il dimostrare che ad uguali profondità le variazioni della densità) prodotte dalla forma della superficie sono infinitesime d'ordine superiore.

Suppongo dunque che l'attrazione fra due volumi elementari del liquido d^3v e d^3v' distanti r ed aventi rispettivamente la densità D e D′ sia rappresentata da:

$$d^3v \,.\, d^3v' \,.\, \varphi(\mathrm{D}\,,\,\mathrm{D}'\,,\,r)\,.$$

Poichè le molecole si suppongono in movimento, la loro distanza, la forza risultante che ciascuna di esse subisce e la forza con cui s'attirano

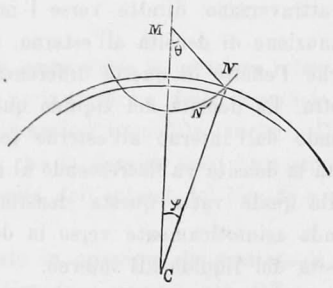

Fig. 1.

due elementi variano continuamente, dovrà quindi intendersi che $\varphi(\mathrm{D}\,,\mathrm{D}'\,,r)$ rappresenti l'attrazione media rispetto al tempo; inoltre sebbene si supponga ignota la forma della funzione rispetto a D e D′ si dovrà ammettere come evidente che essa aumenti di valore al crescere di D e D′. Si potrebbe anche dubitare se la suddetta attrazione sia proporzionale a d^3v e d^3v' specialmente quando le dimensioni di questi elementi di volume sono dello stesso ordine di grandezza di r, ma nel calcolo seguente essendo la densità uniforme in ciascun elemento e costante la distanza r, tale proporzionalità è ammissibile.

Ciò posto suppongo che la superficie del liquido (l'una o l'altra delle superfici che limitano lo strato superficiale, o la superficie mediana di questo) sia sferica, di raggio R col centro in C (fig. 1) e convessa verso l'esterno. Considero un elemento M di una colonnetta dello strato superficiale, la quale sia a questo perpendicolare, e sia $d\sigma$ la base, dn l'altezza, D la densità di questo elemento, ed n la sua profondità; considero inoltre uno strato sferico di spessore infinitesimo col centro in M, compreso fra due superfici di raggi r ed $r + dr$ minori della distanza massima dell'azione molecolare ed in questo strato considero un anello determinato da due superfici parallele alla superficie del liquido, distanti h ed $h + dh$ da M, di raggi R′ ed R′ $+ d$R′, pochissimi differenti da R, situate fra M e l'interno del liquido; indico con D′ la densità comune a tutti gli elementi di quest'anello.

L'attrazione esercitata da uno di questi ultimi elementi d^3v' sull'elemento M di volume $d\sigma dn$ sarà

$$d\sigma\, dn\, d^3v'\, f(\mathrm{D}\,,\mathrm{D}'\,,r)$$

e la risultante dell'attrazione dell'intiero anello sull'elemento M ponendo $\mathrm{MMC} = \theta$, $\mathrm{NCM} = \varphi$ sarà:

$$d\sigma\, dn\, \Sigma\, d^3v'\, f(\mathrm{D}\,,\mathrm{D}'\,,r) \cos\theta\,.$$

Ora:

$$\Sigma\, d^3v' = d^2v' = 2\pi r \cos(\mathrm{NN}'\,,\mathrm{MC})\, \mathrm{NN}'\, dr = 2\pi r\, dr \operatorname{sen}\theta\,.\,\mathrm{NN}'$$

$$\mathrm{NN}' = dh/\cos(\pi/2 - (\theta + \varphi)) = dh/\operatorname{sen}\theta\,,$$

se si trascura φ (che è $< 2r/\mathrm{R}$) rispetto a θ e quindi risulta

$$d^2v' = 2\pi r\, dr\,.\, dh\,.$$

Inoltre dal triangolo NMC si ha:

$$\mathrm{R}'^2 = (\mathrm{R}' + h)^2 + r^2 - 2(\mathrm{R}' + h)\, r \cos\theta$$

quindi

$$\cos\theta = (2\mathrm{R}'h + h^2 + r^2)/2r(\mathrm{R}' + h)$$

ossia trascurando h rispetto ad R' si ha

$$\cos\theta = (h + (h^2 + r^2)/2\mathrm{R}')/r$$

e l'attrazione dell'anello suddetto sull'elemento M diviene:

$$2\pi\, d\sigma\, dn\, dh\, dr\, \varphi(\mathrm{D}\,,\mathrm{D}'\,,r)\,[h + (h^2 + r^2)/2\mathrm{R}]$$

e la pressione per unità di superficie che ne deriva sarà:

$$2\pi\, dr\, dn\, dh\, \varphi(\mathrm{D}\,,\mathrm{D}'\,,r)\,.\,h + 2\pi\, dr\, dn\, dh\,.\,\varphi(\mathrm{D}\,,\mathrm{D}'\,,r)\,.\,(h^2 + r^2)/2\mathrm{R}\,.$$

Se invece si considera l'anello situato fra M e l'esterno del liquido, (essendo ancora convessa la superficie di questo), risulta che la sua densità D'' è minore di D' e che l'attrazione da esso esercitata sull'elemento M è diretta verso l'esterno ed il suo volume d^2v'' sarà (fig. 2):

$$d^2v'' = 2\pi r \cos(\mathrm{NN}'\,,\mathrm{MC})\, \mathrm{NN}'\,.\, dr = 2\pi r\, dr \operatorname{sen}\theta\,.\,\mathrm{NN}'$$

$$\mathrm{NN}' = dh/\cos(\pi/2 - (\theta - \varphi)) = dh/\operatorname{sen}\theta$$

quindi sarà:

$$d^2v'' = 2\pi r\, dr\,.\, dh\,.$$

Inoltre dal triangolo NMC s'avrà

$$R^2 = (R - h)^2 + r^2 + 2(R - h)\, r \cos\theta$$

essendo $\theta = \pi -$ NMC, quindi $\cos\theta = -[-2Rh + h^2 + r^2]/2r(R - h)$ ossia

$$\cos\theta = (h - (h^2 + r^2)/2R)/r$$

e la pressione negativa che risulta nel liquido dall'attrazione di questo anello sull'elemento M sarà:

$$-2\pi\, dr\, dn\, dh\, \varphi(D, D', r) \,.\, h + 2\pi\, dr\, dn\, dh\, \varphi(D, D', r) \,.\, (h^2 + r^2)/2R$$

e l'attrazione complessiva che risulta dall'attrazione di entrambi, uno più

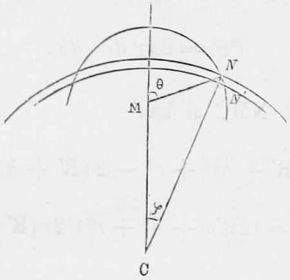

Fig. 2.

interno, l'altro più esterno di M, su di esso elemento M, ponendo per brevità $\varphi(D, D', r) = \varphi'$ e $\varphi(D, D'', r) = \varphi''$ sarà:

$$2\pi\, dr\, dn\, dh(\varphi' - \varphi'') \,.\, h + 2\pi\, dr\, dn\, dh(\varphi' + \varphi'') \,.\, (h^2 + r^2)/2R\,.$$

Siccome $\varphi' > \varphi''$ perchè $D' > D''$ ne risulta che il 1° termine è positivo (ed il secondo altresì) e questa pressione è diretta verso l'interno del liquido.

Se la superficie del liquido fosse concava verso l'esterno si potrebbe ripetere il calcolo precedente supponendo che nelle figure il liquido si trovi in alto, al disopra della sua superficie, le relazioni trovate sussisterebbero, bensì l'anello considerato nella figura 2 sarebbe più interno e quindi più denso di quello considerato nella figura 1, cioè $D'' > D'$, $\varphi'' > \varphi'$ e l'attrazione esercitata dai due anelli sull'elemento M sarebbe

$$2\pi\, dr\, dn\, dh(\varphi'' - \varphi') \,.\, h - 2\pi\, dr\, dn\, dh(\varphi'' + \varphi') \,.\, (h^2 + r^2)/2R$$

diretta ancora verso l'interno del liquido.

Ponendo

$$2\pi\, dr\, dn\, dh(\varphi' - \varphi'') \,.\, h = dK\ ,\ 2\pi\, dr\, dn\, dh(\varphi' + \varphi'')\,(h^2 + r^2) = dH$$

la suddetta pressione diviene

$$dK + dH/2R$$

che vale anche se il liquido ha la superficie concava, purchè si prenda R negativo. È da notare che:

$$dK/dH = h/(h^2 + r^2)$$

quindi poichè h ed r sono quantità piccolissime, dK è grandissimo rispetto a dH.

Per ottenere la pressione totale occorrerebbe ora eseguire la triplice integrazione di ciascun termine rispetto ad h, r ed n, cioè trovare la somma delle infinite attrazioni elementari prima per ogni elemento e per tutti gli anelli che compongono lo strato sferico di raggio r, quindi per tutti gli strati sferici di raggio crescente da zero al raggio massimo dell'azione molecolare e poi per tutti gli elementi M dalla colonnetta nello strato superficiale; questa integrazione è certamente impossibile perchè è affatto incognita la forma della funzione φ. Essa d'altronde non è necessaria quando si voglia solo porre tale pressione nella forma oramai classica datale da Lagrange.

Difatti per un qualsiasi ma determinato valore di n, h ed r i valori di dK e dH non variano allorchè varia la curvatura della superficie, quindi neppure la somma degl'infiniti valori di dK e dH che si ottengono dando ad n, h, r tutti i valori possibili varierà e potrà porsi $\Sigma dK = K$, $\Sigma dH = H$ e la pressione dovuta alla coesione assumerà la nota forma

$$K + H/2R,$$

dove K è grandissimo rispetto ad H e, nè K nè H dipendono dalla curvatura della superficie del liquido. Il passaggio dal caso di una superficie sferica a quello di una superficie a doppia curvatura si fa nel modo solito.

Chimica agraria. — *Sull'ufficio fisiologico del Magnesio nella pianta verde* [1]. Nota di Luigi Bernardini e Giuseppe Morelli, presentata dal Socio E. Paternò.

In una Nota precedente uno di noi [2] ha dimostrato che l'assimilazione dell'acido fosforico è regolata dalle quantità relative di magnesio assorbite dalla pianta per la relazione $\frac{CaO}{MgO} : P^2O^5$ esistente nell'economia del vegetale e nella Nota, *Sulla composizione chimica dell'embrione del riso*, dopo

[1] Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica-Agraria della R. Scuola Sup. d'Agricultura, Portici.

[2] L. Bernardini e A. Siniscalchi, Staz. Agr. Sper. It., 1909, Fasc. IV-VI.