ATTI

DELLA

REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCXC.

1893

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME II.

1° Semestre

ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

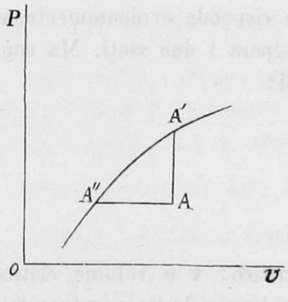
1893

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.

« M. H. Pellat (Journal de Ph., giugno 1882) da considerazioni geometriche sulle isoterme di Andrews, conchiuse che la *temperatura di sparizione del menisco* t_c, nella nota esperienza di Cagniard-Latour, non riguarda punto *la critica* T_c, come si ritenne da molti; sicchè le misure degli elementi critici basate sulla definizione di Cagniard-Latour, non avrebbero più valore. A me pare di poter comporre le due opinioni confrontando i dati delle esperienze che ho riferito nella Nota: *Sul punto critico e sui fenomeni che lo accompagnano.*

« Dalle mie esperienze comparative (suggerite dallo stesso Pellat) risulta che t_c non è costante per uno stesso corpo; ma *s'inalza diminuendo il rapporto dei volumi del liquido e del suo vapore*: $\frac{v}{v'}$. Il massimo di t_c e il minimo rapporto pel quale è possibile la stessa sparizione, cadono negli stessi limiti.

« Ciò si poteva prevedere dalle esperienze di Jamin (Journal de Ph., II, II, 393), che faceva sparire il menisco colla compressione a temperatura costante. Più precisamente Amagat (Journal, luglio 1882) con un lento aumento di compressione sull'acido carbonico, fe' sparire il menisco a 30°,50; laddove col solo riscaldamento spariva a 31°,35. Se la temperatura t_c fosse unica, sarebbe indipendente da compressione. Ora la compressione non aumenta la tensione che è massima; ma condensa i vapori aumentando il volume e la massa del liquido, sicchè cresce il rapporto dei volumi. — Graficamente: sia A punto figurativo d'uno stato vicino alla sparizione del menisco. Lo stato di sparizione prodotta da aumento di temperatura a volume costante, è configurato da un punto A′ sulla parallela all'asse delle pressioni. Lo stato di sparizione prodotta da compressione a temperatura costante è configurato da A″ sulla parallela all'asse dei volumi (isoterma). È chiaro che gli stati A′ e A″ differiscono per temperatura, pressione e volume; e che ogni isoterma (tra certi limiti) ha un punto figurativo di sparizione. *Importa assai riconoscere il luogo* A″ A′ *di questi stati.* Teor. *La temperatura di sparizione coincide colla critica al punto critico.* — Infatti le densità d e d', e i volumi v e v' del liquido e del vapore quando si riscalda una massa m



del corpo a volume costante $\mathbf{v}$; devono soddisfare ad ogni temperatura alle condizioni:

$$\left.\begin{aligned} vd + v'd' &= m \\ v + v' &= \mathbf{v} \end{aligned}\right\}$$

Di qui si ricavano i volumi parziali, e il loro rapporto:

$$\frac{v}{v'} = \frac{m - d'\mathbf{v}}{d\mathbf{v} - m} \quad (1)$$

che si può enunciare: Il rapporto dei volumi del liquido e del suo vapore, è uguale a quello delle differenze tra la massa inchiusa m, e le masse di vapore $d'\mathbf{v}$ e di liquido $d\mathbf{v}$, che riempirebbero il volume totale $\mathbf{v}$ a quella temperatura [1].

« *I. caso*: $m < d'\mathbf{v}$. Il numeratore è negativo e dice che la massa m distribuita in $\mathbf{v}$ è allo stato di *vapore non saturo*, perchè ha densità minore; cioè: $\frac{m}{\mathbf{v}} < d'$.

« *II. caso*: $m > d\mathbf{v}$. Il denominatore è negativo e dice che m nello spazio $\mathbf{v}$, è *liquido compresso* perchè ha densità maggiore: $\frac{m}{\mathbf{v}} > d$.

« *III. caso*: $d'\mathbf{v} < m < d\mathbf{v}$. La massa m è parte liquida e parte vapore saturo; perchè il rapporto (1) ha valore reale, finito e positivo. Inalzando la temperatura, d' cresce e d diminuisce indipendentemente da m e da $\mathbf{v}$ e dal rapporto (1) per la legge dei vapori saturi. Dunque si può assumere m tale che i termini della frazione (1) s'annullino insieme:

$$\frac{v}{v'} = \frac{0}{0} \quad (2)$$

Questo è segno d'indeterminazione dei volumi, e risponde evidentemente al fatto fisico della sparizione della superficie che separa i due stati. Ma suppone pure lo stato critico; perchè dalle equazioni:

$$\left.\begin{aligned} m - d'\mathbf{v} &= 0 \\ d\mathbf{v} - m &= 0 \end{aligned}\right\}$$

si ricava:

$$\mathrm{D} = \mathrm{D}' = \frac{\mathrm{M}}{\mathbf{v}} \quad (3)$$

che è la relazione di di definizione dello stato critico: $\mathbf{v}$ è volume critico della massa M, le densità D e D′ sono critiche; dunque la temperatura corrispondente e la pressione sono pure elementi critici. — Un aumento ulte-

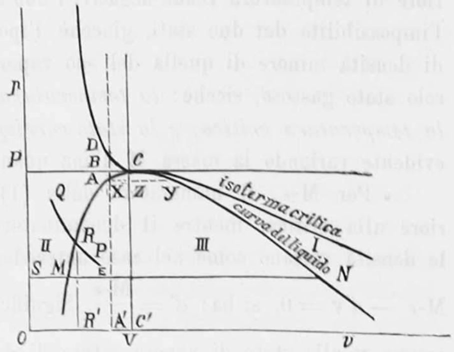
(1) Correggendo le bozze, mi cade sott'occhio una nota di Galitzine inserita nel fascicolo di novembre del Journal de Physique, arrivato or ora. In essa l'autore sviluppa una formula equivalente alla mia, quantunque egli arrivi poi a conclusioni sensibilmente diverse dalle mie.

riore di tempesatura rende negativi i due termini del rapporto (1); ciò indica l'impossibilità dei due stati, giacchè l'ipotesi di Jamin d'uno stato liquido di densità minore di quella del suo vapore non ha prove. Resta quindi il solo stato gassoso, sicchè: *la temperatura massima di sparizione definisce la temperatura critica, e lo stato corrispondente è il critico.*— Ciò diviene evidente variando la massa M d'una quantità piccola ε.

« Per $M\text{-}\varepsilon$, il numeratore della (1) va a zero a temperatura inferiore alla critica, mentre il denominatore resta positivo e reale; perchè le densità variano come nel caso antecedente. Ora dal numeratore: $M\text{-}\varepsilon \quad - d'\mathbf{v} = 0$, si ha: $d' = \frac{M\text{-}\varepsilon}{\mathbf{v}}$. Significa che in quel punto la massa $M\text{-}\varepsilon$ occupa $\mathbf{v}$ allo stato di vapore saturo di densità minore della critica.

« Per $M + \varepsilon$, il denominatore va a zero a temperatura inferiore alla critica; infatti s'annulla per $d = \frac{M + \varepsilon}{\mathbf{v}}$ (4) maggiore della densità critica. Il numeratore tende al valore limite reale e positivo ε, che raggiunge quando è: $d' = D$ (3). Il rapporto (1) diverrà quindi: $\frac{v}{v'} = \frac{M + \varepsilon - d'\mathbf{v}}{0}$, cioè prende un valore massimo, che corrisponde ad un equilibrio dinamico tra l'aumento di v per dilatazione, e la diminuzione per pressione e per evaporazione. A questo punto cessa la coesistenza distinta dei due stati, perchè il denominatore diviene negativo per un aumento di temperatura. — Se $v = \mathbf{v}$ sarà: $v' = 0$ che è il caso del liquido che dilatando riempie lo spazio $\mathbf{v}$. — Se $v < \mathbf{v}$ quella cessazione non può rispondere che al fatto fisico della sparizione del menisco, che dà luogo ad uno stato nè affatto liquido, nè affatto vapore. — Inoltre cessa pure l'indipendenza delle due densità dalla massa totale, non potendo aversi: $d < \frac{M + \varepsilon}{\mathbf{v}}$; altrimenti non sussisterebbe: $dv + d'v' = M + \varepsilon$. Si può conchiudere che *la sparizione del menisco avviene al punto critico se* $\mathbf{v}$ *è il volume critico della massa inchiusa; avviene a temperatura più bassa, se* $\mathbf{v}$ *è minore del critico e maggiore del volume che avrebbe la massa totale allo stato liquido alla temperatura in cui è:* $d = \frac{M + \varepsilon}{\mathbf{v}}$.

« Queste deduzioni teoriche concordano colle esperienze descritte: quelle di Cailletet e Collardeau, e d'Amagat e le mie dicono che alla sparizione le due densità differiscono poco in ogni caso; e che accostandosi la temperatura di sparizione alla critica, esse tendono ad uguagliarsi con grande rapidità. Dunque se esiste uno stato in cui sia: $d = d'$, è appunto quello di sparizione a temperatura massima, poichè al disopra non possono coesistere i due stati. Amagat, Joung, Battelli ecc. stanno per l'esistenza; Jamin, Cailletet, Collardeau, Pellat ecc. non la ammettono, riconoscendo però la tendenza a quello stato.



« *Il resto della linea figurativa degli stati di sparizione si deduce con considerazioni geometriche sul diagramma d'Andrews.* — La curva del liquido MACN ha due caratteri: un corpo che percorre la curva PRQ, diviene totalmente liquido in R; e collo stato di vapore saturo cessa la indipendenza della pressione dalla massa inchiusa (Pellat, Journal, 1892). Ora volendo costruire MAC col riscaldare una massa M di volume critico OC′, in volumi minori OR′, OA′, ... finchè dilatando il liquido li riempie; la curva terminerebbe ad un punto A corrispondente al minimo rapporto dei volumi pel quale il liquido occupa tutto lo spazio; perchè operando a volume maggiore cioè a rapporto minore, avverrebbe la sparizione del menisco. Dunque A *è l'estremo inferiore della linea degli stati di sparizione.*

« Inoltre ho dimostrato che alla sparizione cessa la indipendenza della densità dalla massa inchiusa; e le esperienze di Cailletet ecc. provano che cessa la indipendenza della pressione; perchè se le pressioni fossero indipendenti, continuerebbero la linea delle tensioni massime dei vapori saturi; ma in realtà alla sparizione, le curve delle pressioni divergono; e ad una stessa temperatura rispondono pressioni maggiori o minori della normale, secondo la maggiore o minore quantità del corpo. Dunque *la linea delle sparizioni è il tratto* AC *della curva del liquido.* — La forma XZY del luogo degli stati di sparizione supposta da Pellat, non si può ammettere; perchè suppone che la sparizione avvenga sempre ad una certa temperatura inferiore alla critica; e specialmente lo suppone, senza dimostrarlo, nel caso in cui si opera a volume costante critico OC′. — Nè ammetto lo stato di saturazione dopo la sparizione come lo vollero Cailletet et Collardeau (Journal s. II, v. VIII).

« Ragionano così: Allo sparire del menisco o cessa la saturazione o perdura lo stato liquido. Ma la saturazione non cessa, perchè allora si avrebbe gas soprariscaldato a volume costante la cui linea non continuerebbe quella delle tensioni, ma sarebbe un'altra indipendente dalla quantità del corpo inchiusa nel tubo, trovandosi allo stato gassoso a volume costante, sotto pressione critica. Dunque persiste il liquido.

« Il ragionamento suppone che la pressione al punto di sparizione sia sempre la stessa e sia la critica; e contradice alla legge di dilatazione d'un gas a volume costante (Amagat, Comptes Rendus, 94, p. 851): *La pressione del gas è direttamente proporzionale alla temperatura assoluta diminuita d'una* *quantità costante. Qqesta quantità varia col volume scelto e non dipende che da esso.* — Dunque il luogo dei punti di sparizione è configurativo degli stati nei quali cessa la indipendenza della pressione dalle masse chiuse in dato volume; appunto perchè il corpo si comporta come gas riscaldato a volume costante come lo dimostra il divergere delle curve per ogni quantità del corpo dopo la sparizione. Non potrebbe dirsi che (come nei miscugli gassosi), alla tensione massima si sovrappone la pressione del liquido in dissoluzione col vapore, come è concepita da M. Orme Masson? (Archives des Sc. Phys. et Nat. luglio 1892, p. 21). Allora la sparizione si definirebbe: *punto di dissoluzione*, che comprende come caso particolare *il punto critico;* come l'equilibrio di due dissoluzioni ha per caso particolare quello del liquido e del vapore distinti.

« Comunque si concepisca questo fenomeno, per ciò che s'è dimostrato, si possono ora coordinare i fenomeni descritti, e cercare la loro relazione col punto critico.

« Si definisce lo stato critico quello in cui tre valori particolari P, T, $\mathbf{v}$, della pressione temperatura e volume del corpo soddisfano alle tre equazioni:

$$f(p, v) = 0 \;,\; \frac{dp}{dv} = 0 \;,\; \frac{d^2p}{dv^2} = 0$$

Graficamente è un punto d'una isoterma $f(p, v) = 0$, a tangente parallela all'asse della v essendo $\frac{dp}{dv} = 0$, ed è singolare d'inflessione, essendo $\frac{dp^2}{dv^2} = 0$. È il punto C (fig. *b*) di ordinata $P = CC'$, o di ascissa $\mathbf{v} = OC'$.

« Ora essendo lo stato generale d'un corpo rappresentato con una funzione $\varphi(p, v, t) = 0$ della quale due sono variabili indipendenti; è chiaro che sostituendo un valore v diverso da $\mathbf{v}$, quelle tre equelazioni segnano tutt'altro stato; col valore T non coinciderebbe P e viceversa. — *Importa conoscere le mutazioni d'un corpo riscaldato in un volume poco minore del critico.* Sia $v_1 = OA' < OC'$. Se il rapporto dei volumi $\frac{v}{v'} = \frac{EN}{EM} \cdot \frac{SM}{SN}$, cade nei limiti noti; col riscaldamento avverrà in A la sparizione del menisco, in B si avrà pressione uguale alla critica, in D la temperatura critica, nell'intervallo AD densità uguale alla critica; sopra D il corpo è gassoso perchè è sopra la temperatura critica; sotto di A parte liquido, parte vapore saturo. Nell'intervallo AD non è nè puro gas, nè puro vapore essendo cessata in A la proprietà caratteristica, nè puro liquido; sarà miscuglio o dissoluzione dei due stati la cui regione è limitata in ACD, se $v_1 = OA'$ è il volume minimo in cui può aversi sparizione.

« Ora cresca il volume v_1 finchè sia $v_1 = \mathbf{v}$, il segmento AD diminuirà, e al limite i tre punti A, B, D coincidono in C; cioè: la sparizione del menisco, il livello, la temperatura e pressione critica *avvengono contemporaneamente nello stato del corpo configurato in* C *quando si opera a* *volume costante critico* v, *con altro volume avvengono separatamente.* — Così mi rendo conto delle esperienze descritte. Quella del tubo ad O prova che in generale nè la temperatura di sparizione, nè la critica nè quella del livello del mercurio, sono di eguale densità dei due stati; risponde precisamente al caso di riscaldamento a volume costante minore del critico. I fenomeni descritti riguardano gli stati più o meno vicini al critico; servono ad indagare il suo contorno costituito di stati più o meno stabili della materia, che fanno termine al punto critico. Si può conchiudere che in quelle esperienze in generale non si è incontrato il punto critico perchè non soddisfacevano a tutte le condizioni richieste; cioè: *Quando si vuol portare un liquido al suo punto critico riscaldandolo a volume costante è necessario includervi una quantità determinata e precisamente quella che ha per volume critico il volume assunto.*

« I sig.[i] Cailletet et Collardeau s'imposero una regola impossibile (perchè contradittoria), prefigendosi d'inchiudere *in volume costante, diverse quantità del corpo,* prese tra quei limiti nei quali potessero raggiungere *la temperatura critica, allo stato di saturazione.* Infatti delle quattro condizioni, le due ultime sono sufficienti per determinare lo stato critico, e perciò a determinare il rapporto del volume assunto alla massa inchiusa, perchè dei tre elementi critici P, T, v; è assegnato T direttamente, e P indirettamente essendo la pressione nei vapori saturi funzione della sola temperatura; ed è la pressione critica quella che corrisponde a T, perchè è unica e costante, sicchè soddisfa alla condizione $\frac{dp}{dv} = 0$. Dunque anche il volume costante del tubo che si adopera è derterminato; e non può essere che il critico v rispetto alla massa totale; sicchè la regola va modificata così: Inchiudere in un tubo a volume costante *quella quantità* che può raggiungere la temperatura critica allo stato di saturazione. — Evidentemente l'abbaglio venne dal considerare come stato critico, quello della sparizione del menisco che si può avere in condizioni più generali. Il fatto è che quei signori alla seconda prova limitarono assai le diverse quantità, e riconobbero che solo quella quantità che ha per volume critico la capacità del tubo segue l'andamento della linea delle tensioni, come aveva affermato Wroblewski il quale prolungò quella curva colle pressioni dei prodotti minimi *pv*. Dunque il prendere l'estremo punto di divergenza per *punto critico* è una approssimazione sperimentale e geometrica. Il prof. G. P. Grimaldi (Rendiconti della R. Accad. dei Lincei, I, 1892) con un riscontro ingegnoso a questo metodo (fatto costruendo sui dati recentissimi di Amagat le curve di Cailletet), fè toccare con mano la grossolana approssimazione a cui si riduce, considerato come misura diretta della pressione critica.

« Amagat accenna ad un caso possibile in cui il menisco terrebbe posizione fissa, per un valore del rapporto $\frac{v}{v'} = 0{,}8$ incirca: e allora il volume totale sarebbe invariabile: $v + v' = \mathrm{v}$. Perciò basterebbe che un tubo di Natterer contenesse l'unità di peso del corpo sotto volume eguale al volume specifico critico. Ne viene quindi che volendo operare *a volume costante*, è condizione necessaria per incontrare lo stato critico, che il volume totale sia il critico della massa inchiusa, e allora il rapporto dei volumi parziali sarà costante. Questo caso risponde a quello della mia formola (1) per cui si ha: $\frac{v}{v'} = \frac{0}{0}$. Infatti dalla (3) si ricava il volume critico: $\mathrm{v} = \frac{\mathrm{M}}{d} = \frac{\mathrm{M}}{d'}$, definito dall' eguaglianza dei volumi specifici del liquido e del vapore; l'unico che soddisfi a quella relazione. Inoltre la (3) dice che la densità critica è uguale alla media; cioè che il rapporto della massa al suo volume dev'essere uguale alla densità critica, affinchè il corpo vi possa assumere lo stato critico.

« La più ovvia applicazione delle fatte conclusioni spetta ai metodi di misura diretta degli elementi critici. — Non si può esser certi dello stato critico, se non si è riconosciuta la coincidenza di due elementi critici: ciò è necessario e sufficiente perchè è necessario e sufficiente per determinare uno stato d'un corpo, prendere due valori particolari delle variabili p, v, t che danno lo stato generale per mezzo d'una funzione $\varphi\,(p, v, t) = o$.

« Non basterebbe riconoscere *la temperatura critica*, o lo *stato d'incoercibilità*, per ritenere come critici la pressione e volumi corrispondenti; perchè ogni punto della isoterma critica vi soddisfa. Neppure la sparizione, o il livello del liquido in tubi capillari sono indizi sufficienti perchè avvengono in condizioni più generali. Sarebbe indizio sufficiente il riconoscere l'eguaglianza delle densità o dei volumi specifici; perchè definisce lo stato critico, ed equivale a due elementi critici. La mia regola risponde all'operazione geometrica di determinare un punto sopra una superficie, coll'incontro di due luoghi che lo contengono: che è precisa se s'incontrano normalmente.

« Ora il riscaldamento a volume costante è configurato da una parallela all'asse delle pressioni (fig. *b*), ma una sola *c c'* passa pel punto critico; essa incontra normalmente la isoterma critica, la isobara critica, la linea del liquido ecc. È necessario quindi modificare questo metodo affinchè offra indizi certi dello stato critico, e vi conduca il corpo con certezza.

« *Io propongo la forma ad O del tubo, munito di un regolatore dei volumi.* Considero come indizio certo dello stato critico, la coincidenza della sparizione del menisco col livello del mercurio, da ottenersi per via di tentativi variando col regolatore il volume totale. Lo spazio occupato dal corpo alla coincidenza sarà il *suo volume critico*, e la pressione e temperatura corrispondenti saranno pure critiche ».