

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCXCIV.

1897

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME VI.

2° SEMESTRE



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1897

4) o hanno un integrale di primo ordine e prima classe, e più precisamente appartengono alla categoria di equazioni di cui si occupa il § 6a nella Memoria di Sonin.

Inversamente, per ogni equazione che abbia l'una o l'altra delle precedenti proprietà è:

$$\omega_4 = 0 \quad \omega_6 = 0.$$

A questo teorema si può aggiungere quest'altro che però conto di dimostrare in altro loco:

Le equazioni che ammettono un gruppo infinito di trasformazioni puntuali, rientrano tutte nella categoria di equazioni per cui è: $\omega_4 = 0$ $\omega_6 = 0$.

Fisica. — *Sulla velocità molecolare dei liquidi, e sulle sue variazioni per effetto della pressione* (1). Nota di G. GUGLIELMO, presentata dal Socio BLASERNA.

La velocità molecolare dei liquidi e le sue variazioni per effetto della pressione e della temperatura costituiscono un elemento essenziale dei fenomeni che si producono in essi; il determinare come varino le proprietà dei liquidi quando varia la velocità delle molecole mentre rimane costante la distanza e la distribuzione relativa di esse, e reciprocamente, fornirebbe dati molto importanti per la teoria completa dei liquidi.

Ho cercato di dedurre questa velocità da fenomeni diversi, di qualcuno dei quali ho dato così una spiegazione che credo nuova e che è confermata dai risultati. Se si considera che i valori di essa velocità sono ottenuti indirettamente, con una teoria appena abbozzata, senza uso di costanti empiriche che obblighino la teoria ad accordarsi coll'esperienza in un certo numero di casi, si troverà che essi valori sono abbastanza soddisfacenti e lasciano sperare un migliore accordo con uno studio ulteriore e più completo dell'argomento.

Si ammette universalmente che i corpi solidi e liquidi sono costituiti di molecole dotate di grandissima velocità, e poichè queste molecole trovandosi o giungendo nello strato superficiale non l'oltrepassano (eccetto alcune che passano allo stato di vapore e che in uno spazio saturo sono sostituite da quelle che si condensano) ma ritornano indietro con velocità complessivamente uguali e di segno contrario, esse devono esercitare su questo strato una pressione. Uguagliando l'impulso di essa alla variazione della quantità di moto e procedendo in tutto come nel caso dei gaz, si trova la nota rela-

(1) Lavoro eseguito nel Gabinetto fisico della R. Università di Cagliari.

zione: $\frac{1}{3} Dv^2 = K$, essendo D la densità del corpo, v la velocità media delle molecole e K la pressione esercitata sullo strato superficiale ed equilibrata dalla coesione che impedisce alle molecole di oltrepassare tale strato. È da notare che l'esattezza di questa relazione non è alterata dall'azione reciproca delle molecole (a differenza di ciò che avviene nei gas) sulla quale anzi essa si basa, e che essa vale anche per movimenti vibratorii di parti di molecole, quali si presentano p. es. nel caso dei solidi.

Una difficoltà che si presenta quando si ammette che le molecole dei liquidi siano dotate di velocità probabilmente grandissime, si ha in ciò che queste molecole urtando sulle pareti dei recipienti che contengono i liquidi, o sulla superficie dei corpi immersi, non vi producono pressione sensibile, mentre tenuto conto della densità e della velocità, la pressione dovuta a tali urti dovrebbe essere enorme. La ragione di questo fatto sta evidentemente in ciò che la superficie di un solido, prima di venire a contatto del liquido, è in equilibrio sotto l'azione di due pressioni, quella dovuta alla coesione e l'altra dovuta alla velocità delle molecole superficiali che sono trattenute sul solido dalla coesione e che esercitano su esso una reazione uguale e contraria. Ora, allorchè il solido viene a contatto del liquido, vengono ad agire sulla superficie del solido due nuove forze, cioè l'adesione e la pressione cinetica (dovuta agli urti delle molecole) del liquido; l'esperienza insegna che il solido non subisce pressione sensibile per causa loro quindi esse devono essere uguali e contrarie. Tuttavia, sia che questa uguaglianza non sia completa o piuttosto perchè l'adesione e la pressione cinetica non sono distribuite ugualmente ed uniformemente (dimodochè in un punto qualsiasi predomina ora l'una o l'altra di queste due forze) avviene nel caso dei corpi solubili che alcune molecole del solido, mediante la velocità propria e l'adesione pel liquido, vincono la coesione ed abbandonano il solido passando in soluzione.

Variatione della velocità molecolare per effetto della pressione esterna.

— Molto importante e necessaria per la spiegazione completa di molti fenomeni, è la variazione della velocità molecolare per effetto della pressione. Se con un mezzo qualunque esercitiamo sopra un liquido o un solido una pressione P , lo strato superficiale essendo in equilibrio, le due forze che lo sollecitano dovranno essere uguali e contrarie, ossia dovrà essere:

$$\frac{1}{3} D' u^2 = K' + P, \quad u^2 = \frac{3K'}{D'} + \frac{3P}{D'}$$

essendo D' , u , K' i valori di D , v , K corrispondenti alla nuova pressione. Se trascuriamo le variazioni di solito piccole di K e D avremo:

$$u^2 = v^2 + \frac{3P}{D} = v^2 + 3h.980 \quad (1)$$

essendo $P = h D.980$ la pressione in unità assolute C. G. S.

L'aumento di pressione prodotto dall'aumento di velocità delle molecole, sarà diretto in tutti i sensi, e la pressione totale su una superficie sarà perpendicolare ad essa e proporzionale alla sua area, conforme al principio di Pascal. Inoltre la pressione al fondo di un liquido pesante, secondo la formula (1), sarà uguale alla pressione alla superficie aumentata della pressione prodotta dal peso del liquido interposto, conforme pure ai principi d'idrostatica. Così il principio d'Archimede ed in genere tutti i fenomeni d'idrostatica ricevono una spiegazione semplice senza ricorrere ad una ipotetica ripulsione delle molecole.

Sebbene questa ripulsione non possa dirsi impossibile a priori, non pare che abbia altro fondamento che quello derivante dai fenomeni dell'elasticità di compressione dei solidi e dei liquidi, i quali ricevono invece una spiegazione semplice e necessaria, coll'aumento della velocità delle molecole per effetto della pressione. Così p. es. un caso rimarchevole dell'elasticità dei liquidi è quello del rimbalzo dei sassi o di altri proiettili lanciati obliquamente sull'acqua; anch'esso si spiega facilmente coll'aumento della velocità delle molecole del liquido sottoposte alla pressione prodotta dalla componente verticale della velocità del proiettile; ne risulta su di esso una pressione diretta dal basso all'alto, che produce talora la rifrazione e talora la riflessione del proiettile. Nello stesso modo si possono spiegare il rimbalzo sopra una superficie solida ed in generale i fenomeni risultanti dall'urto di due corpi elastici; è altresì probabile che la stessa spiegazione valga per l'urto d'una molecola gassosa sopra una parete solida.

Ammesso che se in un recipiente si comprime un liquido, la velocità delle molecole di questo aumenta, affinché esse urtando contro le pareti possano conservare la stessa velocità media, occorre che anche la velocità delle molecole del solido che costituisce le pareti sia aumentata, corrispondentemente all'aumento di pressione; essa velocità sarà invece rimasta costante nei punti del solido dove la pressione è rimasta immutata. È probabile che la contrazione trasversale dei corpi sottoposti a trazione, sia dovuta a ciò che nell'interno del solido per effetto della trazione la velocità delle molecole e quindi la pressione cinetica è divenuta minore che non nello strato superficiale. In appoggio di ciò citerò il fatto che un filo d'alluminio di 2 mm. di diametro sottoposto a una trazione crescente, finché si rompe, si assottigliò e le superfici della frattura erano lisce e arrotondate appunto come se la rottura fosse dovuta alla pressione superficiale.

Quest'aumento di velocità risulta anche dalla considerazione che allorchè si comprime un solido o un liquido, facendo astrazione dal piccolo lavoro di compressione e dal fenomeno termico transitorio che ne risulta, le molecole nel ravvicinarsi perdono energia potenziale e devono guadagnare energia cinetica (1).

(1) Tuttavia è da notare che se il corpo fosse molto compressibile o molto dilatabile, l'aumento di velocità potrebbe essere minore o anche nullo come avviene per i gaz, e potrebbe forse anche essere negativo, sebbene non pare che questo caso si presenti in pratica.

Si può dunque aumentare la velocità delle molecole, sia coll'aumentare la temperatura, sia coll'aumentare la pressione; nel 1° caso le molecole si allontanano, nel 2° si riavvicinano, nel caso però dell'acqua sotto 4°, le variazioni sia di volume che di velocità prodotte dalla pressione o dalla temperatura, avvengono nello stesso senso. È però da notare che le variazioni di velocità, prodotte dall'aumento di temperatura, sono probabilmente di natura diversa da quelle prodotte dall'aumento di pressione.

Queste considerazioni possono servire a dare di parecchi altri fenomeni una spiegazione facile e che mi pare soddisfacente, sebbene ancora incompleta. Tali sono la variazione della tensione di vapore d'un liquido allorchè varia la forma della superficie d'esso liquido; l'influenza della pressione sulla temperatura di fusione; il fatto che un corpo puro e lo stesso corpo tenente disciolta una grande proporzione d'un altro corpo essendo separati da un diaframma permeabile solo al primo corpo, esercitino pressioni uguali ai due lati del diaframma sebbene i numeri di molecole rispettivi possano essere diversissimi; ecc.

Influenza della forma della superficie liquida sulla tensione di vapore. — Dal fatto che in vasi comunicanti di cui uno sia capillare, l'altezza d'un liquido nei due rami è diversa, Lord Kelvin ha dedotto che se il livello del liquido nel tubo capillare è concavo e quindi più alto che non nell'altro tubo, la tensione di vapore sulla superficie concava è minore di quella sulla superficie piana, e similmente questa è minore della tensione di vapore sopra una superficie convessa; perchè sia possibile l'equilibrio, la tensione di vapore nel livello più basso deve essere uguale alla tensione di vapore nel livello più alto (esprese in grammi), aumentata questa della pressione dovuta al peso della colonna di vapore interposta.

Stefan ⁽¹⁾ ha fondato una spiegazione di questa differenza sul fatto che l'attrazione esercitata dal liquido su una molecola di vapore vicinissima alla superficie è minore se la superficie è convessa, maggiore se la superficie è concava, che non nel caso d'una superficie piana, mentre invece per una molecola di liquido vicinissima pur essa alla superficie, avviene il contrario, cioè l'attrazione è maggiore se essa superficie è convessa.

Sebbene queste azioni agiscano nel senso voluto, niente prova che esse siano sufficienti a dar conto dell'intera differenza di tensione, nè lo Stefan adduce alcuna prova a questo riguardo. Invece è da notare che il raggio d'azione molecolare, circa $0,06 \mu$, è minimo rispetto a quello dei tubi più capillari, e quindi la superficie liquida in questi può considerarsi come piana per estensioni come il raggio suddetto; inoltre la differenza d'azione d'una superficie piana e d'una superficie curva, a pari distanza, su una molecola sia di liquido che di vapore, è resa minore dal fatto che nei punti più vicini

(1) Wied. Ann. 29, pag. 655.

alla molecola, le due superfici piana e curva differiscono di poco, e la differenza cresce invece per i punti più lontani la cui azione è indebolita rapidamente dalla distanza; finalmente l'azione del liquido si esercita per una distanza minima da esso ($0,06 \mu$) sopra molecole dotate di grandissima velocità e quindi tale azione è probabilmente minima (sebbene essa dipenda anche dalla media corsa rettilinea). Mi pare dunque che queste ragioni bastino per far dubitare della sufficienza della spiegazione di Stefan.

Una ragione molto probabile, e suscettibile di conferma sperimentale, del fenomeno in discorso, sta in ciò che nel livello più alto la pressione idrostatica essendo minore che nel livello più basso, sarà minore anche la velocità delle molecole del liquido, e quindi anche minore il numero di molecole che escono dal liquido nell'unità di tempo, e siccome questo è uguale al numero di molecole di vapore che cadono su di esso liquido, ne risulta che sarà minore la tensione di vapore.

In un liquido suscettibile di emetter vapori, s'immerga un tubo capillare; sia h l'altezza del liquido nel tubo capillare al disopra della superficie esterna, H la tensione di vapore in grammi sulla superficie piana del liquido, H' la tensione sulla superficie concava nel tubo capillare e sia la temperatura 0° . Per l'equilibrio dovrà essere, tenendo conto che H ed H' sono poco differenti:

$$H = H' + 0,001293 \cdot \delta \frac{H + H'}{2 \cdot 1033} h \text{ gr.}$$

essendo δ la densità di vapore della sostanza, ossia

$$h = \frac{H - H'}{\frac{1}{2}(H + H')} \frac{1033}{0,001293 \cdot \delta} \text{ cm.}$$

Ora nell'interno del liquido, la pressione cinetica sulla superficie concava sarà uguale a quella sulla superficie piana, diminuita questa di hd , e se chiamiamo v la velocità delle molecole presso la superficie piana, le pressioni cinetiche suddette saranno rispettivamente

$$\frac{1}{3} dv^2 - hd, \quad \frac{1}{3} dv^2$$

essendo d la densità del liquido. Ora è evidente che il numero di molecole che escono dalla superficie d'un liquido nell'unità di tempo, dipende dalla velocità e dalla densità che esse molecole hanno nel liquido; crescendo tale velocità sarà maggiore il numero di molecole che potranno mediante essa vincere la coesione; inoltre in uno spazio saturo di vapore il numero di molecole che escono dal liquido è uguale al numero di molecole che vi entrano, ossia che vi urtano e che determinano la tensione di vapore. Così crescendo o diminuendo la pressione cinetica del liquido, cresce o diminuisce

la tensione di vapore, e se si ammette che vi sia proporzionalità fra la pressione cinetica e la tensione suddetta, s'avrà:

$$\frac{\frac{1}{3} dv^2}{\frac{1}{3} dv^2 - hd} = \frac{H}{H'}, \quad \text{ossia } v^2 = \frac{H}{H - H'} 3h.$$

Se sostituiamo ad h il valore trovato precedentemente ed osserviamo che H ed H' sono poco differenti e nella somma si può prender uno per l'altro, si ha

$$v^2 = \frac{3.1033 \text{ gr}}{0,001293 \delta}$$

dove il denominatore rappresenta la densità assoluta che avrebbe il vapore a 0° e 760 mm. di pressione, il numeratore il triplo di questa pressione in grammi, e l'intera frazione la velocità delle molecole di vapore a 0°.

Si avrebbe così che la velocità delle molecole d'un liquido è uguale a quella del suo vapore alla stessa temperatura; e vedremo anche in altro modo che questa relazione è prossima al vero e quindi si può spiegare la differenza di tensione di vapore sulle superfici liquide piane e curve, senza tener conto dell'attrazione diversa che queste superfici esercitano sulle molecole. Se questa azione fosse sensibile come avviene probabilmente in tubi estremamente capillari, il valore di $H - H'$ basato sulla proporzionalità fra tensione di vapore e pressione cinetica sarebbe minore del vero; però è da notare che anche il valore di h dovrebbe essere ottenuto colla formula barometrica e risulterebbe maggiore, quindi il valore di v^2 potrebbe, come deve, anche in questo caso rimanere immutato. Del resto la proporzionalità suddetta, che verrà anche applicata in un'altra classe di fenomeni, non può esser ammessa che per approssimazione.

Influenza della pressione sulla temperatura di fusione. — È noto che la pressione fa abbassare la temperatura di fusione del ghiaccio, bismuto ecc. che si contraggono nel fondere, e fa innalzare quella dei corpi che dilatano nel fondere, e relazioni numeriche esatte possono esser stabilite col secondo principio di termodinamica. Ora si può rendersi conto di tale influenza, secondo le idee che si hanno sulla costituzione dei corpi, osservando che nel caso del ghiaccio entrambi i cambiamenti che si producono nella fusione, cioè aumento di velocità delle molecole, diminuzione della loro distanza, possono essere ottenute coll'aumento di pressione; invece negli altri corpi, la pressione aumenta bensì la velocità delle molecole, ma ne diminuisce la distanza mentre perchè avvenga la fusione essa distanza deve aumentare.

Una considerazione meno grossolana del fenomeno è la seguente: Si abbia un corpo parte solido e parte liquido, alla stessa temperatura ed in equilibrio, le pressioni cinetiche relative saranno $\frac{1}{3} DV^2$ ed $\frac{1}{3} D_1 V_1^2$ essendo D, D_1, V, V_1 le densità e le velocità molecolari del solido e del liquido rispettivamente. Questi

valori corrispondono allo stato d'equilibrio fra solido e liquido, tale cioè che tante molecole passano dal solido sul liquido ed altrettante si fissano dal liquido sul solido. È plausibile ammettere che se una sola di queste pressioni p. es. quella del solido venisse a crescere, crescerebbe il numero di molecole che abbandonano il solido, mentre rimane immutato quello delle molecole che vi si fissano, quindi l'equilibrio sarebbe distrutto ed il solido fonderebbe e reciprocamente se venisse ad aumentare la pressione cinetica del liquido.

Se ora sul corpo parte solido e parte liquido ma in equilibrio esercitiamo una piccola pressione p , le pressioni cinetiche del solido e del liquido diverranno rispettivamente $\frac{1}{3} D V^2 + p$, $\frac{1}{3} D_1 V_1^2 + p$, ed in proporzione sarà cresciuta maggiormente quella che era minore, quindi l'equilibrio sarà distrutto e il solido fonderà se $D V^2 < D_1 V_1^2$ ossia se $\frac{D}{D_1} < \frac{V_1^2}{V^2}$ ed il

liquido invece comincerà a solidificarsi se $\frac{D}{D_1} > \frac{V_1^2}{V^2}$. L'esperienza insegna che il 1° caso avviene se $D < D_1$ ed il 2° se $D_1 < D$, quindi se esiste una relazione fra le densità e le velocità del solido e del liquido, $V_1^2 : V^2$ dovendo essere minore d'una quantità maggiore di 1 e maggiore di una quantità minore di 1, dovrebbe essere uguale ad 1 ossia le velocità molecolari del solido e del liquido in equilibrio dovrebbero essere uguali. Tuttavia, sebbene questa uguaglianza sia sufficiente per spiegare il fenomeno in discorso, niente prova che sia necessaria e rigorosa; l'ottenere un valore di V plausibile in funzione di D e D_1 sarebbe stata una conferma di tale relazione, ma ciò non mi fu possibile, sia perchè non sono note le densità del solido alle varie pressioni e temperature, ma specialmente per la maggior difficoltà che offre lo studio delle variazioni della velocità dei solidi e dei liquidi per effetto della temperatura; studio di cui del resto non mi sono occupato che fuggacemente.

Nel caso attuale, poichè una variazione conveniente di temperatura ristabilisce l'equilibrio distrutto dalla variazione di pressione, bisognerebbe ammettere che l'aumento di pressione cinetica prodotto dall'aumento di temperatura è proporzionatamente minore nei corpi che hanno una minor pressione cinetica.

Osmosi. — Dallo studio sia sperimentale che teorico dei fenomeni dell'osmosi, risulta che se un liquido A puro, ed una miscela di una parte di esso con 100 p. es. di un altro liquido B, sono separati da un diaframma permeabile solo alle molecole di A, queste, a parità di pressione idrostatica, passano dal liquido puro nella miscela, ma si può impedire questo passaggio, o anche produrlo in senso contrario, esercitando sulla miscela una pressione sufficiente e invero molto forte. Questo risultato sarebbe inesplicabile se si ammettesse costante la velocità delle molecole, ammeno di ammettere nelle molecole

una repulsione. Difatti le molecole di A per effetto della loro velocità si affacciano ai fori del diaframma e l'attraversano tanto in un senso che nell'altro, ma il numero di esse molecole per cm^3 essendo notevolmente maggiore pel liquido puro che non per quello diluito, un maggior numero di esse passerà dal liquido puro nella miscela, e nessuna compressione di questa sarebbe sufficiente a rendere uguali i due numeri di molecole suddetti. Se invece si ammette che col crescer della pressione cresca la velocità delle molecole, allora il numero di molecole che nell'unità di tempo attraversano il diaframma crescerà col crescer della velocità, e così le molecole di A della miscela, potranno colla maggior velocità supplire alla minor densità.

I fenomeni osmotici paiono offrire un modo abbastanza diretto di determinare la pressione cinetica (che non è sempre identica colla pressione osmotica) dei liquidi, la quale non agendo all'esterno di essi non può esser misurata coi manometri; difatti, poichè un diaframma semipermeabile impedisce la pressione cinetica d'uno dei componenti un miscuglio, rende apparente quella dovuta all'altro componente. Tuttavia il calcolo esatto di questa pressione presenta difficoltà che non son riuscito a eliminare completamente.

La mancanza di spazio non mi consente l'esposizione completa dei ragionamenti coi quali ho dedotto il valore della pressione cinetica, e l'applicazione di queste formule a varie serie complete di mescolanze di cui tempo fa determinai densità e tensioni totali e parziali di vapore. Differisco quindi questa esposizione ad un'altra Nota, contentandomi per ora di indicare che per soluzioni diluite la velocità teorica delle molecole del liquido risulta approssimativamente uguale alla velocità delle molecole di vapore, e per soluzioni concentrate l'espressione che meglio s'accorda coll'esperienza è la seguente:

$$v_a^2 = \frac{3}{2} \frac{D_a + d_a}{D_a - d_a} h_a \cdot 980$$

dove v_a è la velocità molecolare d'uno dei componenti la miscela, D_a la sua densità quando esso puro, d_a il peso di esso contenuto in 1 cm^3 di miscela ed h_a l'altezza d'una colonna del suo vapore tale che la sua tensione alla base ed alla sommità sia H_a ed H'_a cioè quella del corpo puro e quella (parziale) del corpo nella miscela.

Con questa formula s'ottengono valori della velocità che variano poco al variare della concentrazione e che sono di circa 250 m. al secondo per il solfuro di carbonio, 400 per l'etere e per la benzina e 270 per il cloroformio, cioè un po' minori della velocità allo stato gassoso per il solfuro di carbonio (che ha un gran valore di K) e un po' maggiori per gli altri tre corpi che hanno un piccolo valore di K.