

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCXCV.

1898

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME VII.

1° SEMESTRE



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1898

vamente semplice:

$$(\mathcal{AU}_2)_0 = 2 \frac{P_i (e^{\lambda_1 t_1} - e^{-\lambda_1 t_1}) (e^{+\lambda_2 t_2} - e^{-\lambda_2 t_2})}{q N}$$

ove

$$N = k_1 \lambda_1 (e^{\lambda_1 t_1} + e^{-\lambda_1 t_1}) (e^{\lambda_2 t_2} - e^{-\lambda_2 t_2}) + k_2 \lambda_2 (e^{\lambda_1 t_1} - e^{-\lambda_1 t_1}) (e^{\lambda_2 t_2} + e^{-\lambda_2 t_2}).$$

Già fin d'ora si può vedere che non sarà difficile fondare su questo caso particolare un metodo per la misura dell'effetto Peltier. Mi riservo di ritornare sull'argomento in un prossimo Rendiconto.

**Fisica.** — *Della densità dei liquidi e dei vapori saturi come funzione della temperatura.* Nota del dott. C. DEL LUNGO, presentata dal Corrispondente A. RÖRTI.

Il prof. G. Guglielmo, in un recente lavoro *Sulla velocità molecolare dei liquidi* (1), giunge alla conclusione, già prevista anche da altri, che la velocità delle molecole di un liquido debba essere eguale a quella delle molecole del suo vapore.

Accettando tale conclusione, almeno come un'ipotesi molto probabile, si può considerare un liquido come un aeriforme di grande densità nel quale le molecole molto vicine fra loro si muovono dentro le sfere d'azione della coesione molecolare. E si può allora ammettere, come altra ipotesi possibile e assai probabile, che le velocità delle molecole di un liquido siano distribuite fra le molecole con la medesima legge che nel vapore, cioè secondo la nota legge del Maxwell.

Partendo da queste due ipotesi, avremmo modo di dedurre teoricamente la relazione che deve essere fra la densità di un liquido, quella del suo vapore saturo e la temperatura. Ricordiamo il meccanismo della vaporizzazione secondo i principi della teoria cinetica dei gas e dei liquidi. Le molecole che dal liquido passano nello spazio sovrastante a formare il vapore, son quelle che arrivano alla superficie libera del liquido con una velocità maggiore delle altre e sufficiente per superare la coesione dell'ultimo strato liquido: le molecole che dal vapore vengono ad urtare la superficie del liquido tornano a far parte di questo; e quando il numero delle prime sia eguale al numero delle seconde, avremo l'equilibrio, ossia il vapore sarà saturo. Mentre il liquido si vaporizza, perde le molecole più veloci; e la velocità media delle altre diventando minore, il liquido si raffredda.

(1) Rendic. della R. Acc. dei Lincei (7 novembre 1897).

Le molecole del liquido (in numero di  $N$  nell'unità di volume) si possono dividere in due schiere, secondo le loro velocità; le quali come nei gas possono prendere tutti i valori possibili. La prima schiera è quella delle molecole che hanno una velocità minore di un valore assegnato  $\varepsilon$ , compresa quindi fra 0 ed  $\varepsilon$ ; la seconda schiera è costituita dalle rimanenti, che hanno velocità comprese fra  $\varepsilon$  e  $\infty$ . Indichiamo con  $n$  il numero delle molecole di questa schiera; quello delle altre sarà  $N - n$ .

Finchè la temperatura rimane costante e il liquido in equilibrio,  $n$  rimarrà pure costante; e sebbene vi sia continuo scambio di molecole fra le due schiere, sarà lo stesso come se rimanessero divise e distinte.

La *velocità media* (cioè corrispondente alla forza viva media) delle molecole  $n$  sarà una certa velocità  $\omega$  maggiore di  $\varepsilon$ ; la velocità media delle altre molecole  $N - n$  sarà minore di  $\varepsilon$ .

Sia scelto il valore  $\varepsilon$  tale, che la velocità media  $\omega$  resulti eguale a quella velocità che è necessaria e sufficiente affinchè una molecola possa vincere l'attrazione dello strato superficiale del liquido e passare nel vapore; essendo, dunque,  $m$  la massa di una molecola, sia  $\frac{m\omega^2}{2}$  il lavoro necessario per vincere questa attrazione; questo lavoro è l'energia potenziale delle molecole del vapore.

È chiaro che le molecole del liquido, le quali passano nel vapore, appartengono solo alla schiera delle  $n$ ; tornando nel liquido, riacquistano nella caduta una forza viva eguale almeno a  $\frac{m\omega^2}{2}$ , ossia una velocità non minore di  $\omega$ ; esse quindi tornano a far parte della medesima schiera.

Quindi queste molecole  $n$ , che chiamerò *molecole libere*, circolano dal liquido al vapore e dal vapore al liquido, distribuendosi *uniformemente* nel volume totale come se costituissero un aeriforme disciolto nel liquido. E il numero di molecole contenute nell'unità di volume del vapore saturo, sarà eguale al numero delle *molecole libere*  $n$  contenute nell'unità di volume del liquido. Ovvero, indicando con  $d$  e  $D$  le densità del vapore saturo e del liquido, avremo

$$(1) \quad \frac{d}{D} = \frac{n}{N}$$

dove  $N$  indica, come sopra, il numero totale di molecole contenute nell'unità di volume del liquido.

Alla temperatura critica essendo  $d = D$ , deve essere anche  $n = N$ . Applichiamo ora la legge di Maxwell. Sopra  $N$  molecole, il numero di quelle che hanno una velocità compresa in un intervallo infinitesimo, fra  $u$  e  $u + du$ , è dato da

$$Nf(u) du.$$

E quelle che hanno velocità comprese fra limiti  $a$  e  $b$  sono in numero di

$$N \int_a^b f(u) du.$$

La forma della funzione  $f(u)$  è la seguente:

$$f(u) = \frac{4}{\alpha^3 \sqrt{\pi}} u^2 e^{-\frac{u^2}{\alpha^2}}; \quad \text{e si ha } \int_0^\infty f(u) du = 1.$$

La quantità  $\alpha$  dipende dalla densità dell'aeriforme e dalla temperatura, per mezzo della relazione

$$(2) \quad \alpha^2 = \frac{2}{3} \bar{u}^2$$

essendo  $\bar{u}^2$  la media dei quadrati delle velocità molecolari: quindi  $\alpha^2$  è proporzionale alla temperatura misurata col termometro a gas.

Nel nostro caso, applicando la medesima legge alle molecole del liquido avremo

$$(3) \quad n = N \int_\varepsilon^\infty f(u) du$$

quindi

$$\frac{d}{D} = \int_\varepsilon^\infty f(u) du = \frac{4}{\alpha^3 \sqrt{\pi}} \int_\varepsilon^\infty u^2 e^{-\frac{u^2}{\alpha^2}} du.$$

Cambiando la variabile di integrazione, ponendo  $t = \frac{u}{\alpha}$ , si ha

$$(4) \quad \frac{d}{D} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_{\frac{\varepsilon}{\alpha}}^\infty t^2 e^{-t^2} dt.$$

L'integrale definito è così funzione del suo limite inferiore  $\frac{\varepsilon}{\alpha}$ , ossia della temperatura. Il secondo membro della (4) varia fra 1 e 0 quando il limite  $\frac{\varepsilon}{\alpha}$  varia da 0 a  $\infty$ . Quindi si vede che il valore di  $\frac{\varepsilon}{\alpha}$  è *nullo* alla temperatura critica, e va crescendo indefinitamente verso lo zero assoluto di temperatura.

Infatti, alla temperatura critica deve essere  $\varepsilon = 0$ , perchè allora la velocità media delle molecole del liquido giunge appunto a quel valore  $\omega$  necessario per vincere la coesione; quindi tutte le molecole del liquido essendo in condizione da poter passare allo stato di vapore, la schiera delle *molecole libere*  $n$  comprende tutte le  $N$  molecole del liquido, le cui velocità son comprese fra 0 e  $\infty$ . Così nella (3) se  $\varepsilon = 0$ , si ha  $n = N$ .

E poichè, come apparisce dalla (2),  $\alpha^2$  è proporzionale alla temperatura assoluta  $T$ , e quindi  $\alpha$  è proporzionale a  $\sqrt{T}$ , ne segue che diminuendo la

temperatura fino allo zero assoluto, il valore di  $\frac{\varepsilon}{\alpha}$  andrà crescendo indefinitamente.

Integrando per parti, si ha

$$\int t^2 e^{-t^2} dt = -\frac{t e^{-t^2}}{2} + \frac{1}{2} \int e^{-t^2} dt$$

e sostituendo nella (4) e ponendo  $z = \frac{\varepsilon}{\alpha}$

$$(5) \quad \frac{d}{D} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} z e^{-z^2} + \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_z^{\infty} e^{-t^2} dt.$$

La (5) ci dà il rapporto  $\frac{d}{D}$  in funzione della temperatura per mezzo della variabile  $z$ . Essendo troppo incerta la determinazione della forma di  $z$ , è meglio considerarla come una funzione indeterminata di  $T$ , la quale per  $T$  eguale alla temperatura critica è uguale a 0, e per  $T=0$  è infinitamente grande.

La funzione di  $z$  data dal secondo membro della (5), la quale per brevità indicheremo con  $f(z)$ , varia, come si è visto, da 1 a 0 mentre  $z$  varia da 0 a  $\infty$ . Ma la decrescenza di  $f(z)$  è rapidissima, come si vede dalla seguente tabella:

$z$	$f(z)$	$z$	$f(z)$	$z$	$z$
0	1	1	0,572475	2,8	0,001307
0,1	0,999253	1,5	0,312300	3	0,000191
0,3	0,980752	1,8	0,090469		—
0,5	0,918891	2	0,046017		—
0,8	0,733879	2,5	0,005857	$\infty$	0

Ne risulta che applicando la (5) a rappresentare i risultati delle esperienze, il valore di  $z$  varierà generalmente fra limiti assai ristretti. Per esempio riferendosi al solfuro di carbonio, del quale il prof. Battelli ha determinato sperimentalmente i volumi specifici del vapore saturo e del liquido sottostante fra limiti assai estesi di temperatura, la  $z$  varierebbe solamente fra 2,886 e 2,030, mentre la temperatura varia da 3°,23 a 217°,35.

L'applicazione della equazione (5) alle varie specie di liquidi e rispettivi vapori esige operazioni di calcolo assai lunghe; ma per mostrare come essa debba prestarsi a rappresentare i risultati dell'esperienza, basta far notare che essa coincide con una formula teorico-empirica trovata per via tutta diversa.

L'integrale  $\frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_z^{\infty} e^{-t^2} dt$ , che è la nota funzione  $\Theta(t)$  della *Teoria degli errori*, è eguale ad 1 per  $z=0$ , e poi va decrescendo rapidamente; tanto che per  $z=2$  è meno di 0,005, e per valori di poco superiori diventa piccolissimo: per es. per  $z=3$  è minore di 0,00003. Quindi, come abbiám visto pel solfuro di carbonio, per temperature non troppo elevate si può trascurare: *dentro questi limiti* il valore di  $z$  è rappresentato assai bene dall'espressione

$$z = \frac{k}{T^m}$$

essendo  $k$  e  $m$  costanti. Quindi togliendo l'integrale, e ponendo per  $z$  l'espressione data, la (5) diventa

$$\frac{d}{D} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{k}{T^m} e^{-\frac{k^2}{T^{2m}}}.$$

Indicando con  $s$  e  $\sigma$  i volumi specifici del vapore saturo e del liquido, si avrà  $d = \frac{1}{s}$ ,  $D = \frac{1}{\sigma}$ , e sostituendo

$$\frac{s}{\sigma} = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{T^m}{k} e^{\frac{k^2}{T^{2m}}}$$

da cui

$$\log s - \log \sigma = \log \left( \frac{\sqrt{\pi}}{2k} \right) + m \log T + \frac{k^2}{T^{2m}}.$$

E poichè, nei limiti di temperatura sopra accennati,  $\sigma$  varia pochissimo e può ritenersi costante rispetto a  $s$ , potremo scrivere in generale la formola precedente

$$(6) \quad \log s = K + \frac{a}{T^n} + b \log T$$

dove  $K$ ,  $a$ ,  $b$ ,  $n$  sono costanti appropriate.

Ora la formola (6), la quale, come abbiám visto, è una riduzione approssimativa della (5), si può ricavare con considerazioni ed approssimazioni analoghe dalla relazione termodinamica di Clapeyron e Clausius

$$r = \frac{T}{E} (s - \sigma) \frac{dp}{dT}.$$

Infatti, a temperature non molto elevate, e quindi a pressioni e densità non grandi, i vapori saturi non si scostano molto dalla legge di Boyle e

Gay-Lussac, e si può porre  $ps = RT$ . Inoltre, dentro tali limiti di temperatura,  $\sigma$  è piccolissimo e trascurabile rispetto a  $s$ ; e il calorico di vaporizzazione  $r$  si può esprimere molto bene con una formula lineare

$$r = \alpha - \beta T.$$

Facendo queste sostituzioni nella equazione di Clapeyron, si ha

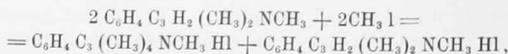
$$(7) \quad \log s = k + \frac{a'}{T} + b' \log T$$

dove  $k$ ,  $a'$ ,  $b'$  son costanti.

Di questa formula, e dell'altra corrispondente  $\log p = k - \frac{a}{T} + b \log T$ , mi sono una volta occupato mostrandone la relativa importanza teorica, e notando come esse con tre sole costanti arbitrarie si accordino molto bene coi dati sperimentali (1). È manifesto che questo accordo sarà ancora più perfetto, se si aggiunge una quarta costante arbitraria ponendo  $T^n$  in luogo di  $T$ ; e allora la formula (7) coincide con quella (6): la quale non è che una riduzione approssimata, e valevole solo dentro certi limiti di temperatura, della relazione generale (5) ottenuta coll'applicazione della legge di Maxwell al movimento molecolare dei liquidi, secondo le ipotesi fatte in principio.

**Chimica.** — *Studi intorno alla costituzione e ad alcune reazioni delle basi derivanti dagli indoli per metilazione* (2). Nota di A. PICCININI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

In una Nota, apparsa qualche tempo fa, nella Gazzetta Chimica Italiana (3), comunicai la scoperta da me fatta di un nuovo alcaloide, nel prodotto risultante dall'azione del joduro metilico ad elevata pressione sulla cosiddetta *trimetildiidrochinolina* (4). Questa reazione, che secondo i risultati delle ricerche di Zatti e Ferratini (5) doveva condurmi direttamente dalla base trimetilata alla pentametilatata, svolgendosi secondo la equazione seguente:



mi diede invece, operando su quantità alquanto più grandi di materiale, il

(1) Rend. della R. Accad. dei Lincei (1° febbraio 1891).

(2) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica Generale della R. Università di Bologna.

(3) Gazz. Chim. It., XXXVIII, I, 187.

(4) E. Fischer u. Steche, Ann. Chem. Pharm., 242, 348; Zatti e Ferratini, Rendiconti Accad. Lincei, VI, 2° sem., 202.

(5) Zatti e Ferratini, l. cit.; Gazz. Chim., XXI-II, 325.