

FORMOLA

PER RAPPRESENTARE LA TENSIONE DEL VAPOR ACQUEO

DI

OTTAVIANO FABRIZIO MOSSOTTI

RICEVUTA ADI XXIII. MARZO MDCCCXXXVII.

1. **T**osto che il sig. Dalton ebbe fatto conoscere le prime leggi sulla formazione dei vapori, e pubblicato nelle Memorie della Società di Manchester una serie di esperienze che somministrano i valori della tensione del vapor acqueo per alcune temperature comprese fra 0° e 100° della scala centigrada del termometro, Laplace, volendo valutare l'influenza dell'umidità dell'aria sopra la rifrazione, sentì la necessità di rappresentare la relazione che esiste fra la tensione del vapore e la temperatura, e propose per quest'oggetto una formola (1), che fu migliorata dipoi dal sig. Biot (2). La parte matematica della teoria delle sostanze gazoze ha ricevuto in seguito un maggiore sviluppo, e la parte sperimentale si è arricchita di molte esperienze, nelle quali la temperatura è stata abbassata varj gradi sotto quella della congelazione, ed elevata a molti gradi sopra quella della ebollizione. Il sig.^r Gay-Lussac fece alcuni esperimenti nel primo caso, ed i commissarj dell'Accademia delle Scienze di Parigi, Dulong e Arago eseguirono con molta sagacità una serie di esperienze nel secondo caso, nelle quali la tensione del vapore fu protratta sino ad eguagliare il peso di ventiquattro atmosfere. I risultamenti delle loro esperienze sono consegnati in una Memo-

(1) *Traité de Mécanique céleste*. Tom. IV pag. 273.(2) *Traité de Physique expérimentale et mathématique*. T. I.

ria inserita nel Tomo XLIII. *des Annales de Chimie et Physique*; ed alla fine di questa Memoria hanno instituito un confronto delle tensioni osservate, con quelle che somministrano quattro formole differenti, una proposta da loro stessi, e le altre tre da varj autori.

Il successo di tal confronto fu bastantemente favorevole alla legittimità di quelle formole, ma conviene osservare, che se esse rappresentano bene le tensioni nelle temperature superiori a 100° , non sono egualmente atte a rappresentare quelle che ne sono inferiori. Questa breve Memoria è destinata a ricercare una formola che rappresenti l'insieme di tutti i valori osservati della tensione, ed a mostrare la connessione che questo elemento ha cogli altri che si considerano nella teoria delle sostanze gazoze. Spero che dall'applicazione che ne ho fatto, risulterà una nuova prova della utilità che si può ricavarle dalle formole che sono state ritrovate per rappresentare le relazioni che esistono fra i varj elementi, dai quali dipende il diverso stato dei fluidi aeriformi.

2. I fisici hanno scoperto tre leggi che costituiscono la base della teoria delle sostanze gazoze. La prima si deve a Boyle ed a Mariotte che hanno provato, che le forze elastiche dell'aria, o le pressioni che le equilibrano, sono proporzionali alle densità, quando la temperatura venga a ridursi sempre la stessa. La seconda è stata definitivamente stabilita dai signori Gay-Lussac e Dalton che hanno verificato, che il volume del quale i gass aumentano in proporzione della temperatura è espresso da $\frac{3}{11}$ del volume a zero, per 100° del termometro centigrado.

Prendendo per unità di densità quella che corrisponde alla temperatura zero ed alla pressione uno, e denotando con δ la densità della stessa massa in una temperatura qualunque t , e sotto la pressione p , le due leggi citate conducono, come è noto, all'equazione

$$(I) \quad \delta = \frac{p}{1+\mu t},$$

dove μ rappresenta la frazione $\frac{3}{11} = 0, 375$, quando si assume per unità di temperatura l'intervallo che corrisponde alla distanza fondamentale del termometro, da 0° a 100° .

La terza legge è quella che risulta dalle esperienze di Laroche e Berard che hanno riconosciuto che il calore specifico dei gas sotto pressione costante è invariabile per tutte le temperature. Questa legge non è tanto bene confermata dalla generalità delle esperienze come lo sono le altre due, ma è sufficientemente indicata, e la preferenza che si è dato al termometro d'aria è fondata sulla ammissione della medesima legge.

Se si rappresenta con θ il calore contenuto in una massa di gas, quando la temperatura è uno, e la pressione è uno; con c il calore specifico della stessa massa di gas sotto questa pressione, e con T il calore che ella deve contenere quando la sua temperatura è t , e la pressione è p , si deve avere, secondo la legge suddetta, la formola

$$(II) \quad T = \theta + \frac{c}{\mu} \left[(1+\mu t)(1-\phi(p)) - (1+\mu) \right];$$

la quale nasce, per via d'integrazione, dalla supposizione che il calore specifico sotto pressione costante sia rappresentato da $c(1-\phi(p))$, la funzione $\phi(p)$ avendo la proprietà di divenir nulla quando $p=1$ (3).

Se si elimina da quest'ultima equazione la temperatura t col mezzo di quella segnata (I), si trova

$$(II)' \quad T = \theta + \frac{c}{\mu} \left[\frac{p}{\delta} (1-\phi(p)) - (1+\mu) \right].$$

(3) Le tre leggi suddette costituiscono la teorica di un gas considerato isolatamente: volendo paragonare i calori specifici di varii gas il sig. Dulong ha scoperto altre leggi (Vedi il tomo XXI des Annales de Chimie et Physique.)

3. Si distinguono nella teorica dei gass due sorta di calore specifico; quello che è necessario per produrre un cambiamento di temperatura nel quale varia solo il volume o la densità, e questo si chiama *calore specifico sotto pressione invariabile*; e quello che produce un cambiamento di temperatura nel quale la densità, per lo contrario, resta costante ma varia la forza elastica o la pressione, e che porta il nome di *calore specifico con volume invariabile*.

Differenziando il precedente valore di T , nella supposizione di p costante, e δ funzione di t , si avrà l'espressione del primo calore specifico, che sarà

$$\frac{dT}{d\delta} \frac{d\delta}{dt} = -\frac{e}{\mu} \left[\frac{p}{\delta^2} (1 - \phi(p)) \right] \frac{d\delta}{dt} :$$

e differenziando lo stesso valore nella supposizione di δ costante e p funzione di t , si avrà l'espressione del secondo

$$\frac{dT}{dp} \frac{dp}{dt} = \frac{e}{\mu} \left[\frac{1}{\delta} (1 - \phi(p)) - \frac{p}{\delta} \phi'(p) \right] \frac{dp}{dt}.$$

Indicheremo questi due calori specifici con c' e c'' ; eliminando dalle loro espressioni $\frac{d\delta}{dt}$ e $\frac{dp}{dt}$ col mezzo dell'equazione (1) si avrà

$$c' = c \left[1 - \phi(p) \right]$$

$$c'' = c \left[1 - \phi(p) - p\phi'(p) \right].$$

Laplace ha adottato il principio che il calore specifico dei gass sotto pressione invariabile stà in una ragione costante al calore specifico con volume invariabile, e questa supposizione è conforme alle sperienze nella corta estensione della scala nella quale sono state eseguite. Secondo questa supposizione, denotando con k la ragione costante di c'' : c' , che per

L'aria atmosferica si è trovato essere circa di 1,4, si dedurrà dalle due precedenti equazioni la seguente

$$(III) \quad 1 - \frac{p\phi'(p)}{1-\phi(p)} = k;$$

che integrata dà a conoscere la forma della funzione $\phi(p)$, che è

$$(IV) \quad 1 - \phi(p) = p^{k-1}$$

Introducendo queste espressioni di $1 - \phi(p)$ nell'equazione (II), essa viene ad essere composta tutta di quantità determinate, e dà

$$T = \theta + \frac{c}{p} \left[(1 + \mu t) p^{k-1} - (1 + \mu) \right].$$

4. Per dare un esempio dell'uso di questa formola, supponiamo di dover calcolare la temperatura alla quale si eleverà o si abbasserà una massa d'aria che si condensi, o si rarefichi meccanicamente senza che perda o riceva nessuna parte di calore. In tal caso la pressione p , e la temperatura t , corrispondenti al secondo stato dell'aria dovranno soddisfare all'equazione precedente senza che il valore di T cambi, e dovrà perciò sussistere anche l'equazione

$$T = \theta + \frac{c}{p} \left[(1 + \mu t) p^{k-1} - (1 + \mu) \right]$$

che sottratta dalla prima darà

$$\frac{1 + \mu t_1}{1 + \mu t} = \frac{p_1^{1-k}}{p^{1-k}}.$$

Se si suppone che al principio la temperatura sia stata zero, e la pressione uno, questa formola si riduce alla nota

$$t = \frac{1}{\mu} (p_1^{1-k} - 1).$$

5. Relativamente ai vapori dell'acqua la supposizione di Laplace della invariabilità della ragione fra il calore specifico sotto pressione costante al calore specifico con densità costante non è ammissibile in tutto rigore, e la determinazione della funzione $\phi(p)$ non può conseguirsi per suo mezzo: ma d'altra parte esiste un'altra legge che fu annunciata dal celebre Watt che riconobbe che la quantità di calore necessaria per costituire una massa di vapore nel grado massimo di tensione è sempre eguale qualunque sia la temperatura.

Siano dunque, come precedentemente, p e p' , due tensioni corrispondenti alle temperature t e t' ; l'equazione (II) dovendo conservare lo stesso valore per la sostituzione rispettiva di questa quantità, somministrerà due risultanti, che colle loro differenze daranno

$$\frac{1+\mu t'}{1+\mu t} = \frac{1-\phi(p)}{1-\phi(p')}.$$

La tensione del vapor acqueo, quando $t=1$, è espressa dall'altezza media del barometro $c^m, 76$; se si addotta questo valore per unità di pressione, sarà $\phi(p) = c$, pel valore corrispondente $t=1$, e resterà

$$(V) \quad \frac{1+\mu t'}{1+\mu} = \frac{1}{1-\phi(p')}.$$

Secondo la supposizione che ha assunto Laplace, l'espressione di $1-\phi(p)$ da sostituirsi in questa equazione sarebbe data dalla formola (IV), e si dovrebbe avere

$$\frac{1+\mu t'}{1+\mu} = p^{1-k}.$$

o vero ponendo per brevità $\frac{1+\mu t'}{1+\mu} = \theta$, ed ommettendo gli apici abasso delle lettere, come divenuti inutili.

$$\frac{\log. \theta}{\log. p} = 1 - k.$$

Se si sostituiscono nel primo membro di questa equazione per $\log. \theta$ e $\log. p$ i valori che risultano dalle esperienze di Gay-Lussac, Dalton, Dulong e Arago, non si trova in vero una quantità precisamente costante, quale lo è il secondo membro, ma poco si scosta dall'essere tale, poichè le sue variazioni sono piccole e lente. Invece di supporre costante la ragione del calore specifico con volume invariabile al calore specifico sotto pressione invariabile, assumiamola dunque variabile, ed attesa la lentezza delle sue variazioni adottiamo la formola

$$k + k_1 \log. p + k_2 \log.^2 p$$

come adeguata per rappresentarla con sufficiente esattezza. In luogo dell'equazione (III) si avrà così la seguente

$$1 - \frac{p\phi(p)}{1-\phi(p)} = k + k_1 \log. p + k_2 \log.^2 p$$

la quale integrata somministra

$$\log.(1 - \phi(p)) = -(1 - k) \log. p + \frac{1}{2} k_1 \log.^2 p + \frac{1}{3} k_2 \log.^3 p;$$

e questa espressione di $\log.(1 - \phi(p))$ sostituita nell'equazione (V) dà

$$(VI) \quad \frac{\log. \theta}{\log. p} = 1 - k - \frac{1}{2} k_1 \log. p - \frac{1}{3} k_2 \log.^2 p$$

nella quale non restano più che a determinarsi i valori dei coefficienti costanti k , k_1 , k_2 di modo che soddisfacciano a tutte le esperienze.

6. Per la determinazione di questa quantità ho assunto li seguenti sperimenti che abbracciano in tutta l'estensione la scala di quelli che sono stati fatti sopra la tensione del vapor acqueo.

TAVOLA I.

Esperimenti eseguiti sopra la tensione del vapor acqueo.

ESPERIMENTATORI	Temperatura in gradi centigradi	Tensioni osservate in millimetri	Tensioni esprese in atmosfere di e^m 76
Gay-Lussac	19, 5	1, 353	0, 00178
	0, 0	5, 080	0, 00668
Dalton	25, 02	23, 114	0, 03041
	50, 04	88, 900	0, 11100
	75, 06	285, 700	0, 37598
	100	760, 00	1, 00000
Dulong e	123, 7	1629, 16	2, 1436
	133, 3	2181, 7	2, 8704
	149, 7	3475, 9	4, 5735
	163, 4	4938, 3	6, 4976
	168, 5	5605, 4	7, 3756
Arago	188, 5	8840, 0	11, 632
	206, 8	13061, 0	17, 185
	207, 4	13137, 0	17, 286
	210, 5	14063, 0	18, 505
	218, 4	16381, 6	21, 554
	224, 15	18189, 4	23, 934

Ponendo il valore di ciascuna di queste temperature e della rispettiva tensione nella formola (VI) ho formato le sedici equazioni che seguono

$$0,062295 = 1 - k + 2,74951 \frac{k_1}{a} - 7,5597 \frac{k_2}{3}$$

$$0,063507 = 1 - k + 2,17495 \frac{k_1}{a} - 4,7304 \frac{k_2}{3}$$

$$0,065513 = 1 - k + 1,51693 \frac{k_1}{a} - 2,3012 \frac{k_2}{3}$$

$$0,068296 = 1 - k + 0,93191 \frac{k_1}{a} - 0,8684 \frac{k_2}{3}$$

$$0,072005 = 1 - k + 0,42483 \frac{k_1}{a} - 0,1805 \frac{k_2}{3}$$

$$0,082140 = 1 - k - 0,33115 \frac{k_1}{a} - 0,1097 \frac{k_2}{3}$$

$$0,082457 = 1 - k - 0,45796 \frac{k_1}{a} - 0,2097 \frac{k_2}{3}$$

$$0,083602 = 1 - k - 0,66026 \frac{k_1}{a} - 0,4365 \frac{k_2}{3}$$

$$0,085242 = 1 - k - 0,81277 \frac{k_1}{a} - 0,6606 \frac{k_2}{3}$$

$$0,085710 = 1 - k - 0,86781 \frac{k_1}{a} - 0,7531 \frac{k_2}{3}$$

$$0,088106 = 1 - k - 1,06564 \frac{k_1}{a} - 1,1356 \frac{k_2}{3}$$

$$0,089882 = 1 - k - 1,23516 \frac{k_1}{a} - 1,5256 \frac{k_2}{3}$$

$$0,090144 = 1 - k - 1,23769 \frac{k_1}{a} - 1,5319 \frac{k_2}{3}$$

$$0,090274 = 1 - k - 1,26728 \frac{k_1}{a} - 1,6060 \frac{k_2}{3}$$

$$0,091134 = 1 - k - 1,33354 \frac{k_1}{a} - 1,7783 \frac{k_2}{3}$$

$$0,091842 = 1 - k - 1,37901 \frac{k_1}{a} - 1,9016 \frac{k_2}{3}.$$

Le quali trattate col metodo dei minimi quadrati danno

$$16(1-k) + 2,8501 \frac{k_1}{a} + 27,289 \frac{k_2}{3} = 1,2922$$

$$2,8501(1-k) + 27,289 \frac{k_1}{a} - 21,822 \frac{k_2}{3} = 0,4397$$

$$27,289(1-k) - 21,822 \frac{k_1}{2} + 102,23 \frac{k_2}{3} = 2,0353$$

e con la risoluzione di esse si ricava

$$1 - k = 0,07677, \quad \frac{1}{2} k_1 = -0,00920, \quad \frac{1}{3} k_2 = -0,00138.$$

Facendo uso di questi valori, la ragione del calore specifico con volume invariabile al calore specifico sotto pressione invariabile pel vapor acqueo, sarà data dall' espressione

$$\frac{c''}{c'} = 1 - \frac{1}{1,0832} - 0,0184 \log. P - 0,00514 \log.^2 P$$

e la relazione fra la temperatura e la tensione si avrà dall' equazione

$$\frac{\log. \theta}{\log. P} = 0,07677 + 0,00920 \log. P + 0,00138 \log.^2 P,$$

o vero

$$(1), \quad \frac{1+\theta \log. \theta}{1+\theta^2} = P^{0,07677+0,00920 \log. P+0,00138 \log.^2 P}$$

7. Per mostrare il grado di esattezza di questa ultima formola ho costruito la seguente tavola nella quale sono notati tanto i valori che da essa si ricavano per le temperature corrispondenti alle tensioni osservate, quanto quelli che risultano da altre quattro formole proposte anteriormente, e che sono stati dati nella sopracitata Memoria dei Commissarii dell' Accademia di Parigi, aggiungendovi i valori delle prime cinque temperature corrispondenti alle tensioni minori di $0,76^m$ che non sono stati considerati in quello scritto.

TAVOLA II.

Confronto dei valori delle temperature corrispondenti alle tensioni osservate che somministrano cinque formole differenti.

Numero delle osservazioni	Tensioni osservate in atmosfera di $0,76^m$	Temperatura osservata	Temperatura calcolata con la formola di Tregold. (1)	Temperatura calcolata con la formola di Laroche (2)	Temperatura calcolata con la formola di Coriolis (3)	Temperatura calcolata con la formola di Dul. e Ar. (4)	Temperatura calcolata con la formola (5)
	1	0,00178	- 19,85	- 14,910	- 22,950	- 6,926	- 0,939
2	0,00663	0,0	+ 0,93	- 4,20	+ 6,90	11,55	+ 0,40
3	0,03041	25,02	22,74	20,51	26,58	29,72	+ 24,52
4	0,11700	50,04	47,34	46,72	49,41	51,22	49,40
5	0,37698	75,06	73,62	73,61	73,97	75,16	74,69
6	2,1436	123,7	123,54	123,58	123,45	122,97	123,04
7	2,9704	133,3	133,54	133,43	133,34	132,9	132,80
8	4,5735	149,7	150,39	150,23	150,3	149,77	149,60
9	6,4976	163,4	164,06	163,9	164,1	163,47	163,33
10	7,3756	168,5	169,07	169,09	169,3	168,7	168,56
11	11,6320	188,5	188,44	188,63	189,02	188,6	188,54
12	17,185	206,8	206,15	207,04	207,43	207,2	207,28
13	17,285	207,4	206,30	206,94	207,68	207,5	207,57
14	18,505	210,5	209,55	210,3	211,06	210,8	211,02
15	21,554	218,4	216,29	218,01	218,66	218,5	218,93
16	23,934	224,15	222,09	223,4	224,0	224,02	224,50

(1) $t = 85\sqrt{f} - 75$, t denotando la temperatura in gradi centigradi contata da 0° , ed f la tensione in centimetri di mercurio.

(2) $t = \frac{11(\log f - \log 760)}{0,1644 - 0,03(\log f - \log 760)}$, t denotando la temperatura in gradi centigradi principiando da 100° ed f la tensione in millimetri di mercurio.

(3) $t = \frac{2,878\sqrt{f-1}}{0,01373}$, t denotando la temperatura in gradi centigradi contata da zero, ed f la tensione espressa in atmosfere di $0,76^m$.

(4) $t = \frac{\sqrt{f-1}}{0,7153}$, t essendo la temperatura contata da 100° prendendo per unità 100° gradi centigradi, ed f la tensione espressa in atmosfere di $0,76^m$.