ATTI

DELLA

REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCXI.

1914

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXIII.

1° SEMESTRE.

ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1914

Fisica. — *Sull'esperienza di Clément e Desormes e sulla determinazione dell'equivalente meccanico della caloria.* Nota di G. **Guglielmo**, presentata dal Socio **Blaserna**.

Il calcolo dell' esperienza di Clément e Desormes, viene di solito eseguito in modo indiretto e piuttosto illogico, poichè viene basato sulla legge di Poisson (o Laplace) sulla variazione adiabatica di pressione dei gaz, la quale a sua volta viene dedotta dal 1° principio di Termodinamica e cesserebbe d'esser vera se questo non lo fosse.

Quindi il valore che si ottiene pel rapporto dei calori specifici dell'aria a pressione o a volume costante, pare vero solo se si ammette l'esattezza di esso principio, e la celebre dimostrazione che di questo diede Roberto Mayer pare fondata sopra una petizione di principio.

Invece è possibile dedurre dall'esperienza di Clément e Desormes il suddetto rapporto senza far uso nè della legge di Poisson, nè del 1° principio di Termodinamica, ma bensì direttamente con calcolo e ragionamento così semplice e diretto, che forse è quello stesso che era nell' intenzione degli autori, reso oscuro dalle idee, dalle tendenze e dalla fraseologia di quel tempo.

Sebbene l'esperienza ed il modo solito di calcolarla siano ben noti, credo necessario ripeterli, per maggior chiarezza, per confronto, ed anche perchè occorreranno in seguito i dati relativi.

1°) Si ha un grosso pallone con aria, che nella prima fase dell'esperienza ha la pressione, il volume e la temperatura assoluta indicati da p_1, v_1, T_1. La pressione p_1 è un po' minore di quella esterna p e sarà dunque $p_1 = p - h$, essendo h piccolo e dato da un apposito manometro; la temperatura sia la stessa di quella ambiente T contradistinta coll'indice 1 solo per omogeneità d'indicazioni.

2°) Si apre e si richiude rapidamente il grosso rubinetto di cui è munito il pallone; l'aria esterna vi penetra stabilendo l'uguaglianza di pressione coll'esterno, e l'aria del pallone si riscalda un poco per effetto di questa compressione. Alla fine di questa seconda fase dell'esperienza, cioè appena richiuso completamente il rubinetto, la pressione il volume e la temperatura siano p_2, v_2, T_2 essendo da notare che $p_2 = p$ pressione esterna e che $T_2 = T + \delta T$.

3°) Lasciando il pallone a sè, e supponendo invariate la pressione e la temperatura esterna, il calore prodotto dalla compressione si disperde e l'aria del pallone ritorna alla temperatura ambiente, mentre la pressione decresce perchè il volume è costante.

Indicando con p_3, v_3, T_3 le condizioni dell'aria del pallone alla fine di questa 3ª fase, sarà $p_3 = p - h'$, essendo h' dato dal manometro, $v_3 = v_2$ e $T_3 = T$.

Il passaggio dalla 1ª alla 2ª fase è rapidissimo quindi adiabatico, e per esso vale la legge di Poisson:

$$(1) \qquad p_1 v_1^k = p_2 v_2^k ,$$

essendo k il rapporto cercato dei calori specifici.

Inoltre nella 1ª e nella 3ª fase, la temperatura è la stessa, quella dell'ambiente, quindi vale la legge di Boyle:

$$(2) \qquad p_1 v_1 = p_3 v_3 , \text{ ossia } \quad p_1^k v_1^k = p_3^k v_3^k .$$

Dividendo membro a membro le due uguaglianze (1) e (2), ed osservando che $v_2 = v_3$ si ha:

$$p_1^{k-1} = p_3^k / p_2 , \quad (k-1) \log p_1 = k \log p_3 - \log p_2$$

$$k = \frac{\log p_1 - \log p_2}{\log p_1 - \log p_3} = \frac{p_1 - p_2}{p_1 - p_3} = \frac{h}{h - h'} .$$

Van der Waals (Lehrbuch der Thermodynamik Bd. I) fa notare che nella dimostrazione della legge di Poisson deve essersi introdotto il 1° principio di Termodinamica che essa legge presuppone. Questa dimostrazione riferita dal Gehler (*Physikalisches Wörterbuch)* e dal Mach (*Die Wärme*) mi riesce poco chiara (direi anzi poco persuasiva) e non vi trovo traccia del suddetto principio.

Forse Poisson ha cercato d'ottenere con un procedimento (o con un artifizio) analitico una legge della compressibilità adiabatica dell'aria, tale da metter d'accordo i valori sperimentali della velocità del suono nell'aria colla formula di Newton, dimodochè in fondo la legge di Poisson sarebbe basata sull'esperienza e solo perciò d'accordo col 1° principio di Termodinamica mentre questo non era conosciuto.

Ecco ora come si può ottenere il suddetto valore di k, senza far uso della legge di Poisson, nel modo che deriva naturalmente dall'esperienza stessa.

Ai tempi di Clément e Desormes, in seguito alla costruzione e diffusione dell'acciarino pneumatico, era ben noto che l'aria si riscalda per effetto d'una compressione e si raffredda per effetto d'una rarefazione.

Senza tener conto della causa, allora sconosciuta, di queste variazioni di temperatura era dunque, anche allora, chiaro che per riscaldare di 1° un chilogramma d'aria, lasciando che si dilati a pressione costante, si richiede maggior quantità di calore che per riscaldarla di 1°, in vaso chiuso a volume costante, perchè nel 1° caso occorre compensare il raffreddamento prodotto dalla dilatazione suddetta.

Se si misura la diminuzione di temperatura prodotta nell'aria da una uguale dilatazione, avremo di quanto meno di 1° si riscalda 1 kgr. d'aria a pressione costante quando riceva la quantità di calore che la riscalderebbe di 1° a volume costante, e si potrà agevolmente dedurne il rapporto dei due calori specifici.

Il semplice calcolo può esser condotto nel modo seguente:

1°) Si abbia in un recipiente impermeabile al calore 1 kgr. d'aria, e siano p, v, T, le sue condizioni; lo si riscaldi di 1° a volume costante, ciò richiederà una quantità di calore c_v e farà aumentare la pressione di $p\,(1/T)$.

2°) Lo si lasci dilatare adiabaticamente finchè la sua pressione è ritornata quella iniziale (p. es. la pressione esterna), esso si raffredderà, per effetto di questa dilatazione, di $\delta_1 T$ incognito, il suo volume crescerà e diverrà $v' = v\,(T + 1 - \delta_1 T)\,T$ [poichè essendo p costante si ha $v/T = v'/(T + 1 - \delta_1 T)$] pure incognito ma che non occorre determinare.

3°) Si può ottenere lo stesso risultato, cioè di far passare l'aria dallo stato $p_1\, v_1\, T$ allo stato $p, v', T + 1° - \delta_1 T$ (essendo v' determinato dai valori della pressione e della temperatura) riscaldando l'aria di $1° - \delta_1 T$ a pressione costante ciò che richiederebbe una quantità di calore $c_p\,(1° - \delta_1 T)$.

Siccome non è concepibile che l'aria in condizioni uguali possieda diverse quantità di calore, quelle che in definitiva avrà guadagnato l'aria nel passare dalle condizioni iniziali alle finali, nei due casi saranno uguali e sarà:

$$c_v \cdot 1° = c_p(1 - \delta_1 T) \qquad k = c_p/c_v = 1/(1 - \delta_1 T)\,. \tag{3}$$

Se invece si riscalda 1 kgr. d'aria di 1° a pressione costante, ciò che richiederà una quantità di calore c_p e farà aumentare il volume di $(1/T)v$, e poi la si comprime adiabaticamente fino al volume iniziale, essa per effetto di questa compressione si riscalderà di $\delta_2 T$, la sua temperatura sarà dunque cresciuta a partire dallo stato iniziale, di $1° + \delta_2 T$ e la sua pressione sarà divenuta $p' = p + p\,(1 + \delta_2 T)/T$ pure incognita, ma che non occorre conoscere.

Lo stesso risultato, cioè d'aver fatto passare 1 kgr. d'aria da T a $T + 1 + \delta_2 T$ a volume costante ed alla pressione corrispondente, si può ottenere riscaldando direttamente 1 kgr. d'aria di $1° + \delta_2 T$ a volume costante, ciò che richiederà una quantità di calore $c_v\,(1 + \delta_2 T)$, e poichè le quantità di calore ricevute dall'aria nei due casi devono essere uguali, sarà:

$$c_p \cdot 1° = c_v(1° + \delta_2 T) \qquad k = c_p/c_v = 1 + \delta_2 T\,. \tag{4}$$

Le stesse relazioni si ottengono procedendo per raffreddamento, cioè uguagliando la quantità di calore che in definitiva perde 1 kgr. d'aria che viene raffreddato di 1° a volume costante, e poi compresso fino alla pressione iniziale con quella che perderebbe la stessa aria se fosse raffreddata d'altrettanto, $(1 + \delta_1 T)$, a pressione costante, oppure uguagliando la quantità di calore che essa perde quando venga raffreddata di 1° a pressione costante e poi ridotta al volume iniziale, con quella che perderebbe se fosse raffreddata d'altrettanto $(1^\circ + \delta_2 T)$ a volume costante.

Il valore di k sarà dunque noto se si determina sperimentalmente di quanto si riscalda o raffredda l'aria che subisce una determinata variazione istantanea di pressione, oppure di volume.

Questa determinazione evidentemente non potrebbe esser fatta con un termometro a mercurio; esso tarda troppo a mettersi in equilibrio di temperatura coll'aria, mentre invece la temperatura che si vuol misurare varia rapidamente; inoltre la sua massa è troppo grande.

Maggiore probabilità di un buon risultato in questa misura s'avrebbe usando uno speciale bolometro, di massa piccolissima, di gran superficie estesa per tutto il volume dell'aria, dimodochè della temperatura, certo non uniforme, di questa si potesse avere molto rapidamente (e con opportune correzioni per il calore ceduto nel brevissimo tempo alle pareti) il valore medio.

Clément e Desormes hanno evitato le suddette difficoltà: 1° usando come termometro la stessa aria che viene dilatata o compressa; 2° evitando di misurare direttamente la temperatura prodottasi e rapidamente variabile, e misurando invece di quanto ne differisce la temperatura ambiente. Mi pare anche molto opportuna la compressione dell'aria effettuata senza ricorrere a uno stantuffo, il quale produce calore per attrito e ne sottrae per conduzione e forse anche nel meccanismo stesso della compressione. 3° Evitando di misurare direttamente la temperatura prodottasi e molto rapidamente variabile, e misurando invece di quanto ne differisce la temperatura ambiente.

La pressione h' osservata nel manometro, nella 3ª fase dell'esperienza, misura dunque la variazione di temperatura prodotta dalla rapida variazione di pressione. Poichè la variazione di temperatura di 1° fa variare la pressione di $(1/T)\,p$, la variazione di pressione h' corrisponderà ad una variazione di temperatura $h'\,T/p$. Lo stesso risultato s'ottiene osservando che nella 2ª e 3ª fase dell'esperienza il volume dell'aria è lo stesso, quindi:

$$p_2/p_3 = T_2/T_3\,, \quad \text{ossia} \quad p/(p - h') = (T + \delta T)/T\,,$$

quindi, con molta approssimazione trascurando h' rispetto a p si ha:

$$\delta T = h'\,T/p\,.$$

La variazione di temperatura δT è stata prodotta nell'esperienza da una variazione di pressione h qualsiasi, ma nella formula (3), $\delta_1 T$ si riferisce ad una variazione di pressione $(1/T)\,p$, dunque in questo caso $h = p/T$, quindi $\delta_1 T = h'/h$.

Quindi la formula (3) dà:

$$k = c_p/c_v = 1/(1 - h'/h) = h/(h - h')$$

come si ottiene facendo uso della legge di Poisson.

È possibile variare l'esperienza di Clément e Desormes in modo da ricavarne direttamente il riscaldamento prodotto nell'aria da una determinata diminuzione di volume $\delta v = (1/T)\,v$; ma non mi pare che ciò rechi nessun utile, perchè l'esperienza riuscirebbe più complicata e darebbe probabilmente valori meno esatti, ed inoltre questo riscaldamento $\delta_2 T$ può esser dedotto, con un calcolo molto breve, dall'esperienza solita.

Difatti il riscaldamento $\delta_1 T = h'/h$ è ottenuto mediante un aumento di pressione p/T, mentre il riscaldamento $\delta_2 T$ s'otterrebbe, come s'è visto, mediante un aumento di pressione $p\,(1 + \delta_2 T)/T$, quindi per la proporzionalità fra le piccole variazioni di pressione e di temperatura s'avrà:

$$\frac{\delta_2 T}{p(1 + \delta_2 T)/T} = \frac{\delta_1 T}{p/T} = \frac{h'/h}{p/T}\ , \quad \delta_2 T = \frac{h'}{h - h'}\,.$$

Sostituendo questo valore di $\delta_2 T$ nella (4) si ottiene:

$$k = \frac{c_p}{c_v} = 1 + \frac{h'}{h - h'} = \frac{h}{h - h'}$$

come s'era trovato colla formula (3).

I valori ottenuti per $\delta_1 T$ e $\delta_2 T$, cioè h'/h ed $h'/(h - h')$ si riferiscono alle variazioni di pressione o di volume $(1/T)v$, $(1/T)p$ rispettivamente; se invece queste fossero qualsiasi, purchè molto piccole e vengono indicate con δp, δv, le corrispondenti variazioni di temperatura saranno ad esse proporzionali, ed indicandole ancora con $\delta_1 T$, $\delta_2 T$ sara:

$$\frac{\delta_1 T}{\delta p} = \frac{h'/h}{p/T} \qquad \frac{\delta_2 T}{\delta v} = \frac{h'/(h - h')}{v/T}\,,$$

cioè:

$$(5) \qquad \delta_1 T = \frac{h'}{h}\,\frac{T}{p}\,\delta_p \qquad\qquad (6) \quad \delta_2 T = \frac{h'}{h - h'}\,\frac{v}{T}\,\delta_v\,,$$

dove h'/h ed $h'/(h - h')$ sono due costanti numeriche ottenibili coll'esperienza per un valore particolare qualsiasi di δp o di δv, uguali approssimativamente (per l'aria) a 0,29 e 0,4, ed esprimibili anche come s' è visto da:

$$\frac{h'}{h} = \frac{c_p - c_v}{c_p}\ , \quad \frac{h'}{h - h'} = \frac{c_p - c_v}{c_v}$$

Per $\delta p = (1/T)\,p$ oppure $\delta v = (1/T)\,v$, le formule (5) e (6) dànno $\delta_1 T = h'/h$, $\delta_2 T = h'/(h - h')$, e per $\delta p = h$ sarebbe $\delta_1 T = h' \,.\, T/p$ come s'era già trovato.

Rimane così dimostrato che sebbene nell'esperienza di Clément e Desormes la variazione adiabatica dalla 1ª alla 2ª fase sia indispensabile per ottenere il rapporto k dei due suddetti calori specifici dell'aria, tuttavia non è necessario conoscere le leggi di questa variazione (se essa è sufficientemente piccola), e basta la conoscenza della variazione di temperatura che essa ha prodotto e che è data direttamente dall'esperienza.

È chiaro che il semplice apparechio di Clément e Desormes può servire utilmente: 1° per mostrare la trasformazione del lavoro in calore producendo la solita rapida compressione, accompagnata da riscaldamento, dell'aria del pallone; 2° per la trasformazione inversa di calore in lavoro producendo invece nell'aria del pallone una rapida dilatazione accompagnata da raffreddamento cioè da consumo di calore; 3° per dedurre da queste esperienze l'equivalente meccanico della caloria, calcolando il lavoro impiegato oppure ottenuto, ed il calore che è stato prodotto o consumato, in modo essenzialmente uguale, ma praticamente più semplice, d'una celebre esperienza di Joule.

Si eseguisca nel modo solito l'esperienza di Clément e Desormes, e siano $p - h$, v, T le condizioni iniziali dell'aria del pallone, e p. v', $T + \delta_1 T$ quelle subito dopo aperto e chiuso il rubinetto $p - h'$, v', T quelle finali.

Il lavoro fatto dalla pressione atmosferica nel comprimer l'aria del pallone sarà $p(v - v')$, e siccome la legge di Boyle per la 1ª e 3ª fase dà: $(p - h)v = (p - h')v'$, si avrà per esso lavoro con molta approssimazione $p(v - v') = v(h - h')$ (cioè $pdv = - vdp$) che è molto facilmente calcolabile in chilogrammetri, avvertendo che la pressione dovrà essere espressa in chilogrammi per cm² ed il volume in metri cubi.

Il calore prodotto da questo lavoro sarà $P \,.\, c_v \delta_1 T$, se $P = vD$ è il peso dell'aria del pallone e D la sua densità. Siccome l'aumento di temperatura $\delta_1 T$ è uguale ad $h'T/p$, ed il calore specifico c_v a $(h - h')\, c_p/h$ esso calore sarà:

$$Pc_v \delta_1 T = \frac{(h - h')/h'}{hp} c_p \,.\, T \,.\, P$$

che potrà anch'esso essere calcolato numericamente; dividendo il suddetto lavoro per questo calore s'avrà l'equivalente meccanico cercato.

Non sostituendo i valori numerici, ed indicando con E l'equivalente meccanico della caloria, s'avrà:

$$p(v - v') = v(h - h') = vD \frac{(h - h')/h'}{hp} c_p T \,.\, E,$$

ossia poichè $h'/h = (c_p - c_v)/c_p$, rimarrà la nota relazione:

$$E = \frac{p}{D(c_p - c_v)\, T}.$$