

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCXII.

1915

---

SERIE QUINTA

---

RENDICONTI

---

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

---

VOLUME XXIV.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCÆI

PROPRIETÀ DEL DOTT. PIO BEFANI

1915

Fisica. — *Osservazioni a proposito della Nota del professore G. Guglielmo, dal titolo « Sull'esperienza di Clément e Desormes e sulla determinazione dell'equivalente meccanico della caloria ».* Nota del corrisp. GUIDO GRASSI.

In una Nota pubblicata nel fasc. 3 maggio 1914 degli Atti di questa Accademia, il prof. Guglielmo solleva il dubbio che il modo ordinario di calcolare dall'esperienza di Clément e Desormes il rapporto fra il calor specifico a pressione costante e quello a volume costante nei gas, basandosi sulla legge delle trasformazioni adiabatiche dei gas come fu formulata da Laplace e Poisson, e di dedurre poi da questo rapporto il valore dell'equivalente meccanico della caloria, come fece R. Mayer, sia in sostanza una petizione di principio. La ragione di ciò sarebbe che la legge di Poisson-Laplace sulla variazione adiabatica della pressione nei gas vien dedotta dal 1° principio della termodinamica, e cesserebbe d'esser vera se questo non lo fosse.

L'autore però si propone precisamente di rimuovere quel dubbio e di mostrare che si può dedurre dall'esperienza di Clément e Desormes il suddetto rapporto senza far uso nè della legge di Poisson, nè del 1° principio di termodinamica.

Ora io vorrei mettere ben in chiaro, anzitutto, che non c'è motivo di sollevare cotesto dubbio. La formola che esprime il modo di variare della pressione e del volume specifico dei gas nelle trasformazioni adiabatiche, e che si scrive d'ordinario:  $p v^k = \text{cost.}$  (dove  $k$  è il rapporto fra il calor specifico a pressione costante e quello a volume costante), non è una conseguenza del 1° principio di termodinamica e da molto tempo se ne dà la dimostrazione semplicissima, basata soltanto sulla conoscenza delle leggi di Boyle e Gay-Lussac e sui concetti generici di calor specifico a pressione costante e a volume costante. Se talvolta nei trattati si fa precedere l'esposizione del 1° principio di termodinamica e poi, nello scrivere le equazioni relative alle trasformazioni dei gas, si introducono espressioni che si riferiscono al 1° principio, ciò non infirma la sostanza della dimostrazione della formola  $p v^k = \text{cost.}$ , la quale, ripeto, è indipendente dal principio dell'equivalenza.

Ad abbondanza, riassumo il procedimento di cotesta dimostrazione. Basta ricordare che la variazione di calore di un corpo qualunque si può esprimere, per esempio, in funzione delle variazioni di volume e di temperatura, colla formola

$$(1) \quad dQ = c_v dt + l dv,$$

dove il coefficiente di  $dt$  necessariamente coincide con ciò che si chiama calor specifico a volume costante. Dalle leggi di Boyle e Gay-Lussac si ha l'equazione caratteristica dei gas,  $pv = Rt$ , e, da questa,

$$(2) \quad pdv + vdp = Rdt.$$

Eliminando il  $dv$  colla (1), risulta

$$dQ = \left( c_v + l \frac{R}{p} \right) dt - \frac{lv}{p} dp$$

e qui evidentemente il coefficiente di  $dt$  deve rappresentare il calor specifico a pressione costante  $c_p$ ; dunque

$$c_v + l \frac{R}{p} = c_p$$

Per vedere ciò che avviene in una trasformazione adiabatica, basta sostituire nella (1) il valore di  $l$  ricavato da quest'ultima relazione, e poi eguagliare a zero l'espressione di  $dQ$ . Se allora si sostituisce a  $dt$  il valore che si ricava dalla (2), si ottiene

$$dQ = c_v v dp + c_p p dv = 0$$

che, integrata, dà la equazione delle trasformazioni adiabatiche sotto la forma consueta  $pv^k = \text{cost.}$ , e ciò, come si vede, senza presupporre affatto l'esistenza della legge dell'equivalenza.

Resta adunque perfettamente rimosso il dubbio dell'A. e dimostrato che, quando si calcola il rapporto  $k$  dalla esperienza di Clément e Desormes, supponendo nota la equazione della trasformazione adiabatica, e poi dal valore trovato di  $k$  si deduce l'equivalente meccanico, non vi è in questo procedimento alcuna petizione di principio.

Il prof. Guglielmo giunge sostanzialmente alla stessa conclusione, cosicchè la mia osservazione potrebbe sembrare affatto superflua; perchè, come dissi, l'A., dopo aver accennato al suo dubbio, si propone di rimuoverlo, ed anzi bisogna dire che è questo lo scopo della sua Nota. Se non che, nel suo modo di considerare l'esperimento di Clément e Desormes per dedurne il rapporto  $k$  senza ricorrere al 1° principio di termodinamica, egli, a mio parere, ha equivocato. Ed ha equivocato precisamente perchè ha scelto una via tale, che, per giungere ad una conclusione esatta, avrebbe dovuto tener conto del 1° principio; ed avendolo invece trascurato, è giunto ad una conclusione inesatta.

L'A. suppone di fare, coll'apparecchio di Clément e Desormes, delle esperienze, nelle quali il gas viene assoggettato a trasformazioni ora a pressione costante, ora adiabatiche ed ora a volume costante, e si propone di

mostrare che si può combinarle in diversi modi e dedurne il valore di  $k$  senza far uso della legge di Poisson. Siccome però il modo di interpretare i risultati delle esperienze è basato sempre su di un medesimo criterio, basterà prendere in esame una sola combinazione, per esempio la seguente:

L'A. considera le seguenti operazioni:

1°) Si riscaldi 1 kg. d'aria di 1 grado a pressione costante, spendendo il calore  $c_p$  (calor specifico a pressione costante); il volume aumenterà.

2°) Si comprima adiabaticamente il gas fino al volume primitivo; la temperatura aumenta di  $\delta T$ .

3°) Ora, dice l'A., se, prendendo l'aria nelle condizioni iniziali, la si riscalda a volume costante di  $1 + \delta T$ , si avrà la stessa aria nelle medesime condizioni come dopo le operazioni 1<sup>a</sup> e 2<sup>a</sup>, e si sarà spesa la quantità di calore  $c_v(1 + \delta T)$ , essendo  $c_v$  il calor specifico a volume costante. E siccome le due quantità di calore ricevute dall'aria nei due casi devono essere eguali, poichè, dice l'A., non è concepibile che la stessa aria in condizioni eguali possieda diverse quantità di calore, sarà  $c_p = c_v(1 + \delta T)$ . Il rapporto  $k$  risulterebbe eguale semplicemente a  $1 + \delta T$ .

L'equivoco sta nel ritenere che debbano essere eguali le due quantità di calore spese nei due casi. È vero che nella 3<sup>a</sup> operazione supposta si spenderebbe la quantità di calore  $c_v(1 + \delta T)$ ; ma questa non può essere eguale a quella  $c_p$  spesa nella 1<sup>a</sup> operazione, perchè in quella 1<sup>a</sup> operazione si è compiuto un lavoro esterno, e il calore equivalente non è rimasto nel gas; e inoltre nella 2<sup>a</sup> operazione, se non si è comunicato calore (essendo la compressione adiabatica), si è però speso un lavoro esterno, e il calore equivalente fu acquistato dal gas. Bisogna dunque tener conto di queste quantità di calore, positive e negative, per stabilire l'equazione finale: e cioè, come dissi, quando si vuol considerare l'esperienza da questo punto di vista, bisogna necessariamente tener conto del 1° principio di termodinamica; ciò che invece l'A. voleva appunto evitare.

Il ragionamento dunque si dovrebbe completare così: siano  $p, v, t$  pressione, volume specifico e temperatura iniziali,  $p, v_1$  e  $t_1$  i valori dopo il primo riscaldamento a pressione costante; si avrà il calore speso  $c_p(t_1 - t)$  e il calore equivalente al lavoro esterno  $Ap(v_1 - v)$ , essendo  $A$  l'inversa dell'equivalente meccanico.

Nella 2<sup>a</sup> operazione (compressione adiabatica), la temperatura sale da  $t_1$  a  $t_2$ ; il calore equivalente al lavoro di compressione è  $c_v(t_2 - t_1)$ .

Nella 3<sup>a</sup> operazione (riscaldamento a volume costante) il calore speso è  $c_v(t_2 - t)$ .

Eguagliando le variazioni di calore delle due prime operazioni a quella della terza, si ottiene

$$c_p(t_1 - t) - Ap(v_1 - v) + c_v(t_2 - t_1) = c_v(t_2 - t).$$

ossia

$$(3) \quad c_p = c_v + Ap \frac{v_1 - v}{t_1 - t}.$$

Invece, secondo il ragionamento dell'A., si dovrebbe avere

$$c_p(t_1 - t) = c_v(t_2 - t),$$

ossia

$$(4) \quad c_p = c_v \frac{t_2 - t}{t_1 - t};$$

e siccome egli ha supposto  $t_1 - t = 1$  e pone  $t_2 - t_1 = \delta T$ , si ha la formola da lui trovata  $c_p = c_v(1 + \delta T)$ .

La formola (3) non è altro che la nota relazione, per mezzo della quale si può calcolare l'equivalente meccanico, come fece il Mayer.

La (4), quantunque inesatta, può all'A. essere sembrata corrispondente al vero, per essersi egli limitato a considerare, nell'esperimento supposto, il riscaldamento di 1 grado; allora la piccolissima differenza tra il lavoro di espansione a pressione costante e quello di compressione adiabatica fa sì che il risultato numerico sia assai prossimo al vero. Ma si riconosce facilmente che la formola (4) conduce a conseguenze erranee. Infatti nella 1ª operazione (trasformazione a pressione costante) si ha

$$\frac{t_1}{t} = \frac{v_1}{v};$$

nella 2ª operazione (compressione adiabatica),

$$\frac{t_2}{t_1} = \left(\frac{v_1}{v}\right)^{k-1}.$$

Se la (4) fosse vera, si otterrebbe

$$k \left(\frac{v_1}{v} - 1\right) = \left(\frac{v_1}{v}\right)^k - 1$$

Ora, le radici positive di questa equazione sono tre: e propriamente *zero*, 1 e *infinito*. Se si pongono questi valori di  $k$  nella formola  $pv^k = \text{cost.}$ , vi corrispondono rispettivamente trasformazioni a pressione costante, isoterliche e a volume costante; ciò che s'accorda con quanto dissi sopra, che cioè l'equivoco è nato dall'aver trascurato la differenza tra il lavoro esterno nella trasformazione adiabatica e quello a pressione costante.

Anche nell'ultima parte della Nota, dove l'A. si propone di mostrare che dall'esperienza di Clément e Desormes si può dedurre l'equivalente meccanico della caloria direttamente e in modo semplice, il ragionamento pecca per un equivoco dello stesso genere. Volendo semplificare il calcolo del

lavoro nella compressione adiabatica, l'A. arriva a porre  $pdv = -vdp$ ; ora questa condizione equivale a supporre che la trasformazione sia isotermica e non adiabatica. Se, ciononostante, l'A. giunge infine a scrivere esattamente l'ultima formola che dà l'equivalente meccanico, ciò dipende dall'aver egli supposto che nell'esperienza di Clément e Desormes il rapporto  $k$  sia dato esattamente dal rapporto fra le differenze di pressione osservate, mentre quella non è che una espressione approssimata; l'espressione esatta è quella in funzione dei logaritmi delle pressioni, che l'A. stesso ha ricordato in principio della sua Nota. Del resto è evidente che qualunque esperimento, atto a determinare il rapporto  $k$ , serve pure a calcolare direttamente l'equivalente meccanico, quando si conosca uno dei due calori specifici.

**Cristallografia.** — *Sulla sistematica dei cristalli.* Nota del Socio C. VIOLA.

Benchè si riconoscesse la convenienza di classificare i cristalli secondo le 32 simmetrie, ciò nondimeno l'antico aggruppamento in 6 o 7 sistemi ha sempre avuto la precedenza per ragioni didattiche, pratiche e scientifiche; io anzi ho fiducia che ciò si manterrà ancora, ciascun sistema riassumendo una serie di proprietà fisiche e una caratteristica delle figure cristalline, che lo rendono individuato completamente e distinto da altri.

Ma se l'antica sistematica si è affermata non ostante qualche moderna innovazione, non si può del pari asserire che le definizioni dei singoli sistemi siano state sempre conseguenti e uniformi.

Chr. S. Weiss <sup>(1)</sup> e la sua scuola stabilirono le basi dei sistemi nella disposizione degli assi della piramide fondamentale; R. I. Haüy <sup>(2)</sup>, Broocke, A. Lévy <sup>(3)</sup> e altri nella disposizione degli spigoli del parallelepipedo fondamentale. Taluni, come M. Bauer <sup>(4)</sup>, C. F. Naumann <sup>(5)</sup>, Zirkel ecc., definirono i sistemi cristallini valendosi delle simmetrie delle forme oloedriche. Altri, come P. Groth <sup>(6)</sup>, Schoenfliess <sup>(7)</sup>, ecc., aggruppano le simmetrie in sistemi, quest'ultimo più conseguente, ma meno felice, creando p. es. il sistema digonale con assi 2-ri esclusivamente e il sistema monogonale senza assi; il primo uniformando il carattere di un sistema con quello della rispet-

<sup>(1)</sup> Chr. S. Weiss, *Uebersichtliche Darst. d. versch. natür. Abth. der Krystallisationsysteme.* Abh. Berl. Akad., 1815, pag. 289.

<sup>(2)</sup> R. I. Haüy, *Traité de cristall.*, Paris, 1832.

<sup>(3)</sup> A. Lévy, *Descript. d'une collect. d. minéraux formés par M. Henland*, Londres 1837.

<sup>(4)</sup> M. Bauer, *Lehrbuch der Mineralogie.*

<sup>(5)</sup> C. F. Naumann, *Elem. d. Mineralogie*, I ed. 1846.

<sup>(6)</sup> P. Groth., *Physikalische Krystallographie*, 1905.

<sup>(7)</sup> A. Schoenfliess, *Kristallstruktur*, 1891.