

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCXIII.

1916

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXV.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL DOTT. PIO BEFANI

1916

in parola il cammino della linfa, e giova ad evitare perdite di acqua per evaporazione. In secondo luogo, poi, lo sviluppo relativamente limitato del parenchima assimilatore propriamente detto indicherebbe che le esigenze generali della nutrizione dell'intera pianta sono corrispondentemente ridotte.

Infine, la differenziazione del rimanente parenchima verde in un complesso istologico ben distinto, dove non si forma amido ma si rinviene invece abbondante pigmento giallo, importa, come si è detto, una divisione di lavoro fisiologico, cioè una specializzazione dei vari tessuti fogliari nel compimento dei singoli fenomeni che si integrano nella nutrizione generale; per questa ragione la detta organizzazione appare più che mai adatta allo svolgimento di una vita con il minimo dispendio possibile di energie e con il massimo utile impiego dei fattori esterni da cui essa dipende.

Si tratterebbe, in conclusione, di un adattamento generale di natura essenzialmente fisiologica, la cui importanza, nei riguardi delle accennate tendenze xerofile, riesce particolarmente confermata dalla insufficienza di ogni altro carattere morfologico ed anatomico che valga a renderne ragione nelle piante in parola.

Fisica. — Sulle leggi di Poisson e dello stato aeriforme in relazione al primo principio di termodinamica. Nota di G. GUGLIELMO, presentata dal Socio P. BLASERNA.

Molti fisici hanno probabilmente notato con meraviglia che la formula o legge di Poisson sulle variazioni adiabatiche del volume e della pressione dei gaz fu trovata molto prima del principio d'equivalenza fra calore e lavoro, principio da cui necessariamente deriva.

Van der Waals e Kohnstamm ⁽¹⁾, trattando del ragionamento di Poisson, scrivono: « notevole in ciò si è che la legge della conservazione dell'energia « non ancora era nota. Eppure noi l'abbiamo usata nella deduzione della « suddetta formula, e dovemmo far ciò necessariamente, perchè questa non « sarebbe valida se la legge suddetta non lo fosse. Nel ragionamento, col « quale Poisson ha ottenuto la formula, dev'esser contenuta in qualche modo « la legge della conservazione dell'energia ». Essi però non spiegano in qual modo.

Il prof. Guido Grassi ⁽²⁾, nella critica di una mia Nota sull'esperienza di Clément e Desormes ⁽³⁾, non tiene conto della suddetta autorevole opinione, da me già citata nella Nota criticata, e nega recisamente il fatto della

⁽¹⁾ *Lehrbuch der Thermodynamik*, vol. I, pag. 13.

⁽²⁾ *Questi Rendiconti*, 11 aprile 1915.

⁽³⁾ *Ibid.*, 1° semestre 1914.

deduzione della formula dalla legge suddetta. Egli difatti scrive: « se tal-
 « volta nei trattati si fa precedere l'esposizione del primo principio di ter-
 « modinamica e poi nello scrivere le equazioni relative alla trasformazione
 « dei gaz, s'introducono espressioni che si riferiscono al primo principio,
 « ciò non infirma la sostanza della dimostrazione, la quale, ripeto, è indi-
 « pendente dal principio dell'equivalenza ».

Ora io trovo che Clausius, fondatore della termodinamica, nel suo trat-
 tato, deduce la formula della legge; così fanno Max Plank e Van der Waals
 e Kohnstamm sopra citati, nel loro recente trattato; così fanno i molti trat-
 tati da me consultati, ed anche, senza saperlo, l'egregio critico; nè si vede
 come potrebbe essere altrimenti.

Riassumerò brevissimamente cose ben conosciute, anche perchè le for-
 mule relative occorreranno nel seguito della presente Nota.

Supposto il calore misurato coll'unità assoluta di lavoro, il primo prin-
 cipio di termodinamica è espresso nel modo più generale dall'equazione

$$(1) \quad dq = du - dL, \quad \text{oppure} \quad dq = du + pdv,$$

essendo dq la quantità infinitesima di calore ricevuta da 1 grammo d'un
 corpo qualsiasi, du la variazione dell'energia che in questo ne risulta, e dL
 il lavoro prodotto (o perduto) dal corpo.

Sostituendo, ai differenziali totali du e dv , i loro valori in funzione
 delle relative derivate parziali; eliminando l'una o l'altra delle tre varia-
 bili p v T , mediante l'equazione di stato; tenendo conto che $(dq/dT)_p = c_p$
 e $(dq/dT)_v = c_v$, e coll'aiuto del 2° principio, la (1) può scriversi nei tre
 modi seguenti:

$$(2) \quad \begin{cases} dq = c_v dT + T(\partial p / \partial T) dv \\ dq = c_p dT - T(\partial v / \partial T) dp \\ dq = c_p (\partial T / \partial v) dv + c_v (\partial T / \partial p) dp. \end{cases}$$

Queste equazioni, nel caso dei gaz, divengono:

$$(3) \quad \begin{cases} dq = c_v dT + pdv = c_v dT + RT \frac{dv}{v} \\ dq = c_p dT - vdp = c_p dT - RT \frac{dp}{p} \\ dq = (c_p pdv + c_v vdp) / R \end{cases}$$

le quali, poichè $(\partial u / \partial v)_T = v$, si possono ottenere senza la conoscenza
 del 2° principio.

Se la variazione di stato (supposta reversibile) è adiabatica, ed è quindi $dq = 0$, queste equazioni, divise per T ed integrate e ponendo $c_p/c_v = k$, danno

$$(4) \quad T v^{k-1} = \text{cost} , \quad T^k p^{k-1} = \text{cost} , \quad p v^k = \text{cost} ;$$

formule che possono tutte dirsi di Poisson, sebbene solo la 3^a abbia questo nome, poichè da essa facilmente si possono ottenere le altre due eliminando p oppure v mediante l'equazione caratteristica $p v = RT = (c_p - c_v) T$.

Reciprocamente, se differenziamo le (4), possiamo con facili trasformazioni ottenere le (3) (cioè le tre forme del principio d'equivalenza) nel caso particolare che sia $dq = 0$.

Se nelle (3) sostituiamo il segno di disuguaglianza a quello d'uguaglianza, ciò che equivale a negare il principio dell'equivalenza, più non si otterrebbero le (4); e se in queste si sostituisce il segno di disuguaglianza, cioè se supponiamo non valide le formule di Poisson (nei casi in cui sono applicabili), più non si otterrebbero le (3).

Una più stretta mutua dipendenza fra le formule di Poisson ed il principio dell'equivalenza è difficile ad immaginare; anzi, poichè il sottoporre una relazione ad operazioni algebriche può accrescerne o diminuirne la generalità, ma non la modifica essenzialmente, può dirsi che esse formule non sono altro che tre forme dello stesso principio, nel caso considerato che sia $dq = 0$.

[Conviene notare che le formule di Poisson evidentemente non sono valide e non sono legittimamente dedotte se, pur essendo $dq = 0$, dL non è uguale a $p dv$, ciò che p. es. avviene nella dilatazione senza produzione di lavoro].

D'altronde la dipendenza della formola di Poisson dal principio della equivalenza è evidente *a priori*; essa dà lo stato finale d'un gaz contenuto in un recipiente impermeabile al calore, dopochè si son fatti variare la sua pressione o il suo volume e questo stato finale dipenderà dalla quantità di calore che viene prodotta dal lavoro impiegato o assorbita nella produzione di lavoro. ora questa quantità è appunto regolata dal principio d'equivalenza fra calore e lavoro.

« Messo così ben in chiaro » che la formula del Poisson dipende immediatamente dal suddetto principio, ed anzi può considerarsi come una forma dello stesso, nel caso specialissimo a cui essa si riferisce, rimane ancora il quesito come abbia potuto ricavarlo Poisson che non considera la trasformazione del calore in lavoro e suppone che tutto il calore comunicato al gaz sia impiegato a riscaldarlo.

Il ragionamento del Poisson, quale viene riferito dal Gehler⁽¹⁾ e dal Mach⁽²⁾, lascia luogo a parecchie obbiezioni che ce lo rendono poco chiaro

(1) *Physikalischer Wörterbuch*, vol. IV, 1066.

(2) *Die Prinzipien der Wärmelehre*, 1^a ediz., pag. 208.

e dubbio; credo utile riprodurlo adattandolo alle idee attuali e colle notazioni ora in uso.

Sia dq la quantità di calore (misurata in ergs) che 1 gr. di gaz riceve o cede; sarà

$$(5) \quad c_p = \left(\frac{\partial q}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial q}{\partial v} \right)_p \frac{\partial v}{\partial T} \quad c_v = \left(\frac{\partial q}{\partial T} \right)_v = \left(\frac{\partial q}{\partial p} \right)_v \frac{\partial p}{\partial T}$$

ossia, ricavando $\partial v / \partial T$ e $\partial p / \partial T$ dall'equazione $pv = RT$, e sostituendo,

$$(6) \quad c_p = \frac{R}{p} \left(\frac{\partial q}{\partial v} \right)_p \quad c_v = \frac{R}{v} \left(\frac{\partial q}{\partial p} \right)_v$$

Dividendo queste due equazioni una per l'altra e ponendo $k = c_p / c_v$, si ha

$$(7) \quad kp \left(\frac{\partial q}{\partial p} \right)_v = v \left(\frac{\partial q}{\partial v} \right)_p$$

equazione differenziale che, come è facile di verificare, ha per soluzione $q = f(pv^k)$ qualunque sia la forma della funzione f ; e quindi per q costante, ossia per $dq = 0$, si ottiene la formula di Poisson

$$pv^k = \text{costante.}$$

Poisson indicava con q la quantità di calore posseduta da 1 gr. del gaz, e quindi giustamente la supponeva funzione dello stato del gaz, cioè di p, v, T ; ma nelle definizioni di c_p e c_v , che servono di base al ragionamento, dq è la quantità di calore che si comunica al gaz per riscaldarlo o che se ne ottiene se esso si raffredda; e questa, come Clausius ha dimostrato, non è funzione dello stato del gaz, se non quando si aggiunga un'equazione di condizione (p. es. $p = \text{cost}$, oppure $v = \text{cost}$, oppure $q = \text{cost}$, ecc.), la quale determini la via seguita nel riscaldamento o raffreddamento.

Ora questo è appunto il caso delle equazioni (6) che sono identiche a quelle che si ricaverebbero dalle (3) esprimenti il primo principio di termodinamica. È ancora da notare che la (7) contiene due incognite, $(q)_p \text{ cost}$ e $(q)_v \text{ cost}$, che in generale sono due diverse funzioni; e perciò essa in generale è indeterminata, e la supposta soluzione $q = f(pv^k)$ non rappresenta affatto nè il calore posseduto, nè quello ricevuto da 1 gr. del gaz. Le due q diventano identiche, e la soluzione suddetta è valida, quando si pone la condizione $q = \text{cost}$; l'essere $dq = 0$ non impedisce che sia valida la relazione $dq = (\partial q / \partial p)_v dp + (\partial q / \partial v)_p dv$, e che quindi le due derivate parziali conservino il loro significato.

Appar dunque chiaro che Poisson ha introdotto nel suo ragionamento il primo principio di termodinamica col definire in modo sostanzialmente esatto i due calori specifici; difatti dalle (5) si ottiene

$$\left(\frac{\partial q}{\partial v}\right)_p = c_p \frac{\partial T}{\partial v} \quad \left(\frac{\partial q}{\partial p}\right)_v = c_v \frac{\partial T}{\partial p} :$$

quindi necessariamente dev'essere

$$dq = c_v \frac{\partial T}{\partial p} dp + c_p \frac{\partial T}{\partial v} dv$$

che è la 3^a delle equazioni (2) esprimenti il primo principio di termodinamica per un corpo qualunque. Ricavando i valori di $\partial T / \partial p$ e $\partial T / \partial v$ dalla $p v = RT$ e sostituendo, oppure partendo dalle equazione (6) anziché dalle (5), si ha lo stesso principio pel caso d'un gaz perfetto.

Anche Bertrand e Poincaré, nei loro trattati di termodinamica, ottengono in modo molto semplice una delle equazioni esprimenti il primo principio, senza supporre l'equivalenza fra calore e lavoro, basandosi sulla esatta definizione dei calori specifici c_p e c_v , sull'equazione caratteristica dei gaz, e sulle relazioni fra differenziali totali e parziali. Ecco il loro ragionamento.

Siccome T , per l'equazione di stato, è funzione di p e v , sarà

$$dT = \frac{\partial T}{\partial p} dp + \frac{\partial T}{\partial v} dv ,$$

e quindi

$$(dT)_v = \frac{\partial T}{\partial p} dp \quad (dT)_p = \frac{\partial T}{\partial v} dv .$$

Ora si ha

$$(dq)_p = c_p (dT)_p = c_p \frac{\partial T}{\partial v} dv \quad (dq)_v = c_v (dT)_v = c_v \frac{\partial T}{\partial p} dp ;$$

quindi, se la quantità di calore dq fa variare simultaneamente p e v , sarà

$$dq = c_p \frac{\partial T}{\partial v} dv + c_v \frac{\partial T}{\partial p} dp ,$$

ossia la 3^a delle equazioni (2).

Ed anche il prof. Guido Grassi giunge, non voléndolo, e senza accorgersene, a tutte e tre le espressioni del suddetto principio, e dall'ultima ricava nel modo solito la formula di Poisson che crede dimostrata indipendentemente da esso principio. Ecco il suo ragionamento:

Chiamando dq la variazione di calore del gaz, sarà

$$(8) \quad dq = c_v dT + l dv ,$$

da cui, eliminando dv mediante la $pv = RT$, ossia $p dv + v dp = R dT$, si ottiene

$$dq = \left(c_v + l \frac{R}{p} \right) dT - l \frac{v}{p} dp;$$

dalla quale si deduce che $c_p = c_v + lR/p$, e che quindi $l = (c_p - c_v)p/R$, ed inoltre

$$(9) \quad dq = c_p dT - l \frac{v}{p} dp,$$

e, sostituendo ad l il valore suddetto ed eliminando dT , si ha

$$(10) \quad dq = (c_v v dp + c_p p dv) / R,$$

dalla quale, ponendo $dq = 0$ ed integrando, si ricava la formola di Poisson.

A questo ragionamento si possono fare varie obiezioni.

Anzitutto, a scanso di equivoci, è da notare che dq non indica la variazione del calore del gaz, ma bensì la quantità di calore che un grammo (se R ha il solito significato) di gaz riceve o cede e che solo in parte fa crescere o diminuire il calore del gaz, mentre in parte esso dq produce lavoro o è prodotto dal lavoro esercitato sul gaz.

Inoltre, a proposito della (8), è da notare che il valore di dq in funzione di dT e dv è dato esattamente dal principio dell'equivalenza fra calore e lavoro; cioè, per i gaz, dalla prima delle (3). Quindi, o la (8) è identica con questa (e a tal uopo basta che sia $l = p$), e l'egregio critico dimostra ciò che vuol negare; oppure le due equazioni sono essenzialmente diverse (cioè è $l \neq p$), ed allora la (8) è falsa ed egli si propone di dedurre una legge vera da una premessa falsa.

Così, se supponiamo $l = \alpha p = \alpha RT/v$, la (8) ci dà, per $dq = 0$ e dividendo per T ,

$$c_v \frac{dT}{T} + \alpha R \frac{dv}{v} = 0;$$

ed integrando, e ponendo $c_p - c_v$ invece di R , si ha

$$v T^{\alpha(k-1)} = \text{costante},$$

che diventa $v T^{k-1} = \text{costante}$, una delle formole di Poisson, solo se $\alpha = 1$, cioè se $l = p$ e quindi se la (8) è l'espressione del principio d'equivalenza.

Un simile calcolo si potrebbe fare sulla (9), con lo stesso risultato; e finalmente la (10), ove non compare l'indeterminato l , e dalla quale l'egregio critico deduce la formola di Poisson, non è altro che la terza delle equazioni (3) esprimenti il suddetto principio.

D'altronde, ogni dubbio sul valore di l cessa quando si pone $c_p = c_v + R/p$ e se ne deduce $l = p(c_p - c_v)/R$, perchè, essendo numericamente (e quindi indipendentemente da ogni teoria) $R = c_p - c_v$, ne segue necessariamente $l = p$, e quindi la (8) e la (9) sono identiche colle prime due delle equazioni (3).

Da tutto ciò che precede appare in che modo Poisson, Bertrand, Poincaré ed il prof. Grassi hanno ottenuto una o l'altra delle equazioni che stabiliscono l'equivalenza fra calore e lavoro senza ammetterla espressamente e senza far uso esplicito della stessa; in tutti i casi è bastata l'esatta definizione matematica dei calori specifici c_p e c_v , la quale è basata sui fatti, scoperti fin dal principio del secolo scorso, che un gaz si riscalda quando viene compresso, e si raffredda dilatandosi, e che inoltre la sola dilatazione del gaz (come risulta dall'esperienza di Gay-Lussac) non produce, in complesso, raffreddamento.

Può dirsi che con la scoperta di questi fatti era stato scoperto, sebbene restasse non percepito, il principio dell'equivalenza.

Difatti da essi risulta necessariamente, sebbene implicitamente, che il raffreddamento che si produce in un gaz che si dilata è necessariamente accompagnato da una produzione di lavoro, e si può agevolmente presumere che il riscaldamento del gaz che viene compresso è in relazione col lavoro occorrente per produrre la compressione; misure esatte del calore e del lavoro avrebbero dato, indipendentemente da ogni teoria, l'equivalente meccanico del calore.

Ne segue adunque che, per riscaldare un gaz che si dilata, bisogna fornire ad esso, oltre al calore apparente, anche il calore latente che accompagna la dilatazione; e basta supporre che almeno per variazioni infinitesime vi sia proporzionalità fra il calore latente ed il lavoro, affinchè il calore adoperato venga espresso dalla 1^a delle equazioni (3), nella quale è più evidente l'equivalenza, ed affinchè con facili trasformazioni analitiche si possano ottenere le altre due.

La circostanza che essi fatti siano difficilmente spiegabili coll'ipotesi della materialità e indistruttibilità del calore, rende poco verisimile questa ipotesi, ma non può distruggerli nè rendere false le conseguenze che da essi derivano necessariamente. Per contro, l'ipotesi che il calore consista nell'energia meccanica molecolare che è prodotta da, o produce altra energia meccanica, serve a chiarire questi fatti, non già a dimostrare il principio dell'equivalenza che in essi è contenuto.

Non deve quindi recar meraviglia che il matematico Poisson, basandosi su di essi, abbia ottenuto due relazioni che insieme equivalgono al suddetto principio, e senza conoscerlo, abbia dedotto da esse le conseguenze che gli interessavano.

Conviene anche notare che una qualsiasi relazione, la quale contenga il rapporto k dei calori specifici in funzione dei soliti dati, può considerarsi come una forma od una conseguenza del suddetto principio, poichè da entrambe le relazioni deve risultare lo stesso valore di k , ciò che non sarebbe possibile se esse fossero essenzialmente diverse. Così, p. es., la relazione $k = h/(h - h')$ con la quale si ottiene il valore di k dall'esperienza di Clément e Desormes, può scriversi (osservando che $h = dp$, $h - h' = -pdv/v$) $k = -vdp/pdv$, ossia $kpdv + vdp = 0$, come si ottiene, per $dq = 0$, dalla 3ª delle equazioni (3).

Similmente, ogni relazione che contenga R , quando si tenga conto che $R = c_p - c_v$, può considerarsi, per la stessa ragione, come una forma o una conseguenza del suddetto principio.

Così, l'usitatissima legge dello stato aeriforme per i gaz ideali, $pv = RT$, può essere scritta

$$q = c_p T = c_v T + pv,$$

la quale esprime (supponendo il gaz sempre ideale, ossia supponendo sempre nulle la coesione e la somma dei volumi delle molecole) che la quantità di calore necessaria per riscaldare 1 gr. del gaz, a pressione costante, dallo zero assoluto a T , è uguale alla quantità di calore occorrente per riscaldarlo a volume costante, aumentata del calore occorrente per produrre il lavoro della dilatazione a pressione costante dal volume zero a v .

Oppure, differenziando, si può ricavare

$$pdv + vdp = (c_p - c_v) dT,$$

mentre le equazioni dell'equivalenza danno

$$dq = c_v dT + pdv = c_p dT - vdp,$$

ossia

$$pdv + vdp = (c_p - c_v) dT$$

come s'era ottenuto dalla legge dello stato aeriformo.

Inoltre da questa equazione si ha

$$c_p - c_v = \frac{pv}{T} = p \frac{\partial v}{\partial T}$$

poichè

$$\frac{\partial v}{\partial T} = \frac{R}{p} = \frac{v}{T};$$

quindi

$$dq = c_p dT = c_v dT + pdv,$$

la prima delle equazioni (3).

Così pure nel sopracitato ragionamento del prof. Grassi, col far uso della legge dello stato aeriforme, le equazioni (8) e (9) sono divenute identiche a quelle dell'equivalenza.

Può dirsi che questo principio è contenuto nella legge dello stato aeriforme, perchè questa si deduce dalla teoria cinetica dei gaz, nella quale esso compare sotto la forma del principio delle forze vive; se questo non fosse valido, anche la pressione e la condizione d'equilibrio statistico delle molecole risulterebbero diverse, e diversa sarebbe l'equazione di stato.

E. M.