ATTI

DELLA

REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCXIII.

1916

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXV.

2° SEMESTRE.

ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL DOTT. PIO BEFANI

1916

golo $e_{(hk)_1}, e_{(hk)_2}, \ldots, e_{(hk)_\chi}$ della piramide di riferimento formato dalle unità (vertici) corrispondenti al gruppo hk, ed il Σ sia esteso a tutti tali χ-spigoli.

Segue che, nel caso in esame,

$$(14) \quad \nabla_\Omega(UV) = \sum_{hk} (-1)^\theta \sum_{s=1}^{s=\mu} (-1)^{\eta_s+\zeta_s} [\nabla_\Omega U_h^{(s)} V_k^{(s)} + U_h^{(s)} \nabla_\Omega V_k^{(s)}] M_{ik}$$

con $\theta = \varrho\chi', \varrho\varrho', \varrho'\chi$ secondochè $\varrho' + \chi >, =, < n+1$, e

$$(14) \quad G_\Omega(UV) = \sum_{hk} (-1)^\theta \sum_{s=1}^{s=\mu} (-1)^{\eta_s+\zeta_s} [G_\Omega U_k^{(s)} V_k + U_h^{(s)} G_\Omega V_k^{(s)}] M_{ik},$$

con $\theta = \varrho'\chi', \varrho\varrho', \varrho\chi$ secondochè $\varrho + \chi >, =, < n+1$, per χ' intendendo che sia, come per $\varrho', \sigma', \ldots$, $\chi' = n + 1 - \chi$.

Le formule (10), (11), (12), (14), (15) per $\nabla_\Omega(UV)$, $G_\Omega(UV)$ convengono, evidentemente, per tutti i casi; cioè anche per quelli esaminati in antecedenza, e possono essere applicate quando, avendosi forme particolari di funzioni U, V, si viene a scorgere in anticipazione una semplicità nei calcoli.

3. Circa il ∇_Ω ed il G_Ω del prodotto *interno* $U|V$ di due funzioni U, V, a cui ho accennato in fine della *Npg*, le considerazioni relative si riducono a quelle fatte pel caso dei prodotti progressivi e regressivi, poichè $U|V$ significa appunto $U.|V$ con diversa interpretazione del simbolo $|$. Tuttavia, conveniente sarebbe tenere presente la forma esplicita che prenderebbero le formule date finora, pel caso messo in rilievo.

Meccanica. — *Dimostrazione termodinamica della legge di Avogadro.* Nota di C. Del Lungo, presentata dal Socio A. Ròiti.

La sola dimostrazione diretta e rigorosa che finora si è data della legge di Avogadro, è quella che deriva dall'equipartizione dell'energia, secondo la legge di Maxwell della teoria cinetica dei gas. La via è dunque piuttosto lunga e non facile; e la legge di Maxwell già tanto discussa ha carattere piuttosto matematico che fisico, ed appartiene alla cosiddetta meccanica statistica.

Rimanendo nel campo fisico, della legge di Avogadro, così semplice e di fondamentale importanza, non si possono dare che dimostrazioni indirette e non completamente soddisfacenti. Essa in sostanza resta un'ipotesi, confermata nelle sue deduzioni dalle leggi fisiche sperimentali.

*
* *

La legge di Avogadro è infatti l'ipotesi più semplice e naturale per spiegare le leggi di Dalton, sui rapporti interi di volume nelle combinazioni chimiche dei gas.

Indipendentemente dalle leggi chimiche, si arriva subito alla legge di Avogadro, e questa è la via comunemente seguita, ammettendo che *nei gas aventi la stessa temperatura è eguale l'energia media molecolare.*

Questa proposizione fu prima enunciata da Clausius come un postulato; posteriormente fu dimostrato essere necessaria conseguenza della legge di Maxwell. Da essa si ricava subito non solo la legge di Avogadro, ma altresì quella di Gay-Lussac sulla identità del coefficiente di dilatazione per tutti i gas perfetti.

Il postulato di Clausius, e con esso la legge di Avogadro che ne deriva come corollario, resulta quindi confermato dalle leggi sperimentali di Gay-Lussac e di Dalton. Ma siccome la dimostrazione inversa non si può fare, non si può affermare con tutta sicurezza che il postulato sia necessario e vero: esso rimane un'ipotesi sufficiente e molto probabile.

La sua probabilità diventa ancora più grande se si seguono le considerazioni seguenti, fatte dallo stesso Clausius nel proporla; fondandosi sul fatto, che mescolando due gas diversi alla stessa temperatura, non varia la temperatura del miscuglio.

Se l'energia molecolare media del 1° gas, fosse maggiore di quella del 2°, nel miscuglio, per le collisioni fra le molecole delle due specie avverrebbe che le molecole del 1° perderebbero energia, quelle del 2° ne acquisterebbero. Ma dall'energia molecolare dipende la temperatura, e nell'equilibrio del miscuglio si avrebbero queste singolari condizioni: le molecole del 1° gas acquisterebbero una temperatura T_1 più bassa, quelle del 2° una temperatura T_2 più alta di quella iniziale e comune **T**, che pur sarebbe la temperatura del miscuglio. Si avrebbero in somma due sistemi gassosi sovrapposti aventi ciascuno una temperatura propria.

Tali condizioni appariscono assai strane e improbabili, ma non possono dirsi assolutamente impossibili, perchè la pressione del miscuglio gassoso dalle cui variazioni, a volume costante, misuriamo la temperatura, è proporzionale all'energia cinetica totale, ma è indipendente dalla distribuzione di questa energia fra le molecole.

Basta perciò ricordare la legge di Dalton sui miscugli gassosi, per la quale, avendosi due gas con le pressioni p_1 e p_2, nei volumi v_1 e v_2, alle temperature T_1 e T_2, e riunendoli in un volume unico V, essi vi eserciteranno una pressione P data da

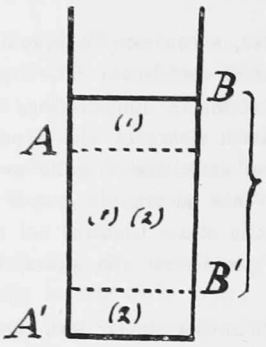
$$PV = p_1 v_1 + p_2 v_2$$

la stessa, cioè, che si avrebbe *se ciascuno dei gas conservasse la sua temperatura iniziale*; tantochè per determinare P non occorre conoscere la temperatura intermedia T che prenderà il miscuglio.

Non abbiamo quindi fisicamente nessun argomento di valore assoluto, per escludere che i due gas sovrapposti abbiano temperature diverse da quella indicata dal loro miscuglio. Se lo avessimo, il postulato di Clausius sarebbe dimostrato per assurdo, e con esso la legge di Avogadro.

***

Facciamo vedere che questo argomento, finora desiderato, ce lo fornisce la termodinamica mediante il teorema seguente di Gibbs sulla entropia dei miscugli gassosi.



L'entropia di un miscuglio di gas è la somma delle entropie dei gas componenti, quando ciascuno di essi occupi alla stessa temperatura tutto il volume del miscuglio [1].

La dimostrazione di questa proposizione è fondata sopra la seguente esperienza teoricamente possibile.

Si abbia un cilindro con quattro stantuffi dei quali A e A′ son fissi, B e B′ mobili e la distanza BB′ resti eguale ad AA′. Gli stantuffi A′ e B che formano il fondo e il coperchio del recipiente sono impermeabili, mentre A e B′ sono semipermeabili: A è permeabile per un gas (1), B′ è permeabile per un altro gas (2). Sopra B si suppone mantenuto il vuoto.

Da principio B si trova sopra A, e B′ sopra A′, ed il volume interposto è occupato da un miscuglio dei due gas (1) e (2). Sollevando lo stantuffo B e con esso B′, lentissimamente, il gas (1) passerà nello spazio che si forma fra A e B, mentre il gas (2) passerà nello spazio fra A′ e B′. Quando B′ sarà arrivato a contatto di A, i due gas saranno completamente separati.

[1] Planck, *Leçons de thermodynamique*. Paris, A. Hermann. 1913, cap. IV.

Il lavoro eseguito in questa operazione è nullo, perchè la pressione che il gas (1) esercita sopra B nella direzione del moto è eguale a quella che esso esercita sopra B′ in direzione opposta, e gli spazî percorsi sono eguali. Perciò l'energia del sistema, e quindi la sua temperatura, resta invariata.

Inoltre, essendo l'operazione eseguita con infinita lentezza, il processo è reversibile, e perciò resta invariata anche l'entropia. Ossia, l'entropia dei gas così separati deve essere eguale a quella iniziale del loro miscuglio.

* * *

Questo il teorema di Gibbs. Ma non si cambiano le condizioni dell'esperienza immaginata, se supponiamo ancora che le pareti del cilindro e gli stantuffi siano di materia impenetrabile al calore, ossia privi di conduttività termica, cosicchè le molecole gassose che traversano gli stantuffi semipermeabili conservino la loro energia cinetica, ossia la loro temperatura, e i due gas che vengono separati rimangano termicamente isolati.

In tal caso, i due gas separati si troveranno nelle stesse identiche condizioni in cui si trovavano nel miscuglio; cioè, *se non è vera la proposizione di Clausius*, con le loro temperature T_1 e T_2, l'una superiore, l'altra inferiore alla temperatura T del miscuglio.

Indichiamo con m_1 e m_2 le masse dei due gas, con c_1 e c_2 i loro calorici specifici a volume costante, con R_1 e R_2 le loro costanti caratteristiche, e sia v il volume comune.

Supponiamo che i due gas, inizialmente separati, occupino i due scompartimenti eguali del recipiente di Gibbs, alla stessa temperatura T; e formiamo il miscuglio, abbassando lentamente gli stantuffi B e B′. Come già sappiamo, il lavoro è nullo e il processo è invertibile; quindi la temperatura del miscuglio resta la stessa T, e l'entropia pure invariata. Perciò l'entropia S del miscuglio sarà la somma delle entropie iniziali dei due gas. Avremo dunque

$$S = S_1 + S_2 \qquad \begin{aligned} S_1 &= m_1 (c_1 \log T + R_1 \log v + k_1) \\ S_2 &= m_2 (c_2 \log T + R_2 \log v + k_2) . \end{aligned}$$

Facciamo ora l'operazione inversa, cioè la separazione dei gas, già descritta, e supponiamo, *in contradittorio col postulato di Clausius*, che i due gas separandosi vengano ad avere temperature diverse T_1 e T_2, l'una superiore, l'altra inferiore alla loro temperatura iniziale T.

Le loro entropie sarebbero diventate

$$\begin{aligned} S'_1 &= m_1 (c_1 \log T_1 + R_1 \log v + k_1) \\ S'_2 &= m_2 (c_2 \log T_2 + R_2 \log v + k_2) \end{aligned}$$

e l'entropia totale del sistema sarebbe eguale alla loro somma, con una variazione

$$(S'_1 + S'_2) - (S_1 + S_2) = m_1 c_1 \log T_1 + m_2 c_2 \log T_2 - (m_1 c_1 + m_2 c_2) \log T ,$$

la quale è necessariamente negativa. Perchè la temperatura comune iniziale T è evidentemente quella che si ristabilirebbe fra i due gas mettendoli in equilibrio termico, cioè è data da

$$T = \frac{m_1 c_1 T_1 + m_2 c_2 T_2}{m_1 c_1 + m_2 c_2};$$

mentre quella che occorrerebbe perchè fosse nulla la variazione dell'entropia, secondo l'eguaglianza precedente, sarebbe data (indicandola con T′) da

$$\log T' = \frac{m_1 c_1 \log T_1 + m_2 c_2 \log T_2}{m_1 c_1 + m_2 c_2}.$$

E si può dimostrare facilmente che $T' < T$.

Dunque l'ipotesi fatta, conduce ad una conclusione inammissibile; che in un processo reversibile si abbia una diminuzione dell'entropia.

***

Ma non c'è bisogno di far calcoli, e neppure occorre parlare dell'entropia, per far vedere che l'ipotesi fatta, contraddicendo cioè al postulato di Clausius, ci porta a resultati che sono in piena contraddizione con la 2ª legge della termodinamica.

Basta considerare che con le due operazioni sopra descritte, sui due gas alla stessa temperatura, saremmo riusciti a far passar calore dall'uno all'altro, senza eseguire lavoro, e senza nessun cambiamento del sistema. Sarebbe dunque violato il postulato di Lord Kelvin, ossia il cilindro di Gibbs costituirebbe un perfetto motore perpetuo di 2ª specie.

Infatti, noi potremmo ora utilizzare la differenza di temperatura dei due gas, inserendo fra essi una macchina termica, per mezzo della quale ristabilendosi l'equilibrio si trasformerebbe in lavoro una parte del calore che passa dal gas più caldo al più freddo. Perciò la temperatura finale di equilibrio non sarebbe più quella iniziale T, dei due gas e del miscuglio, ma una più bassa. Riunendoli ancora e tornando a separarli, potremmo utilizzare ancora la differenza delle loro temperature, ottenere del lavoro, e portarli ad una temperatura ancora più bassa. E cosí via, continuando, trasformeremmo in lavoro tutto il calore dei due gas, raffreddandoli progressivamente.

È dunque impossibile che due gas diversi, mescolati insieme, abbiano una temperatura propria diversa da quella del miscuglio. E il postulato di Clausius, da cui dipendono direttamente la legge di Avogadro e quella di Gay-Lussac, resta rigorosamente e semplicemente dimostrato.