

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCXIV.

1917

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXVI.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL DOTT. PIO BEFANI

1917

Fisica matematica. — *Sulla deduzione puramente matematica delle equazioni del primo principio di termodinamica.* Nota di G. GUGLIELMO, presentata dal Socio P. BLASERNA ⁽¹⁾.

Poichè Clausius e, per quanto mi è noto, tutti i trattati di termodinamica deducono le equazioni del primo principio (relative alle variazioni dello stato dei corpi prodotte dal calore) basandosi sull'equivalenza fisica fra calore e lavoro, si può supporre che questa sia indispensabile per ottenere le suddette equazioni e perchè esse siano valide.

Si può dimostrare che invece esse possono essere ottenute con un ragionamento puramente matematico senza supporre altro che una certa dipendenza fra una quantità q e tre variabili p , v , T soddisfacenti, queste ultime, ad un'altra equazione, qualunque sia il significato fisico o matematico che a tutte queste quantità si attribuisce.

È noto difatti che le derivate parziali di una funzione di tre variabili soddisfacenti ad un'altra relazione, si possono esprimere tutte in funzione di due qualunque di esse purchè indipendenti (ossia che entrambe non suppongano costante la stessa variabile) e che le stesse relazioni valgono anche se le derivate parziali si riferiscano non ad una funzione ma ad una quantità che dipenda dalle tre variabili, purchè il suo differenziale totale sia uguale alla somma dei differenziali parziali, ossia quando la relazione sussiste solo fra i differenziali totali.

Ne risulta che se si pone

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

qualunque sia il significato che si attribuisce a q , c_p e c_v si avrà anche

$$\left(\frac{\partial q}{\partial p}\right)_v = \left(\frac{\partial q}{\partial T}\right)_v \frac{\partial T}{\partial p} \quad \text{ossia} \quad \left(\frac{\partial q}{\partial p}\right)_v = c_v \frac{\partial T}{\partial p}$$

$$\left(\frac{\partial q}{\partial v}\right)_p = \left(\frac{\partial q}{\partial T}\right)_p \frac{\partial T}{\partial v} \quad \text{e} \quad \left(\frac{\partial q}{\partial v}\right)_p = c_p \frac{\partial T}{\partial v}$$

relazioni già usate dal Poisson, e si avrà anche:

$$\left(\frac{\partial q}{\partial v}\right)_\tau = \left(\frac{\partial q}{\partial v}\right)_p + \left(\frac{\partial q}{\partial p}\right)_v \frac{\partial p}{\partial v}$$

$$\left(\frac{\partial q}{\partial p}\right)_\tau = \left(\frac{\partial q}{\partial p}\right)_v + \left(\frac{\partial q}{\partial v}\right)_p \frac{\partial v}{\partial p}$$

⁽¹⁾ Pervenuta all'Accademia l'11 agosto 1917.

ossia sostituendo i valori già ottenuti delle derivate parziali:

$$\left(\frac{\partial q}{\partial v}\right)_T = c_p \frac{\partial T}{\partial v} + c_v \frac{\partial T}{\partial p} \frac{\partial p}{\partial v} = (c_p - c_v) \frac{\partial T}{\partial v}$$

$$\left(\frac{\partial q}{\partial p}\right)_T = c_v \frac{\partial T}{\partial p} + c_p \frac{\partial T}{\partial v} \frac{\partial v}{\partial p} = - (c_p - c_v) \frac{\partial T}{\partial p}$$

Ottenute così tutte le derivate parziali essenziali di q , si potranno scrivere le tre diverse espressioni del suo differenziale totale e si avrà:

$$dq = \left(\frac{\partial q}{\partial T}\right)_v dT + \left(\frac{\partial q}{\partial v}\right)_T dv = c_v dT + (c_p - c_v) \frac{\partial T}{\partial v} dv$$

$$dq = \left(\frac{\partial q}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial q}{\partial p}\right)_T dp = c_p dT - (c_p - c_v) \frac{\partial T}{\partial p} dp$$

$$dq = \left(\frac{\partial q}{\partial p}\right)_v dp + \left(\frac{\partial q}{\partial v}\right)_p dv = c_v \frac{\partial T}{\partial p} dp + c_p \frac{\partial T}{\partial v} dv$$

equazioni identiche a quelle del primo principio.

Esse possono ottenersi in un modo più semplice, che non richiede l'uso delle relazioni fra le derivate parziali. Poichè variando q variano p , v e T e poichè queste ultime variazioni devono soddisfare ad un'altra relazione, questa permette di eliminarne una qualsiasi e le variazioni di q dipenderanno dalle variazioni di due sole delle tre variabili e si potrà porre:

$$(1) \quad \begin{aligned} dq &= a dT + l dv \\ dq &= b dT + h dp \\ dq &= r dp + s dv \end{aligned}$$

dove a , l , ecc. sono coefficienti da determinare.

Dalla prima di queste equazioni si ricava per v costante: $(\partial q / \partial T)_v = a$, ma per conservare l'analogia colle equazioni termodinamiche si potrà indicare a con c_v qualunque sia il significato di q .

Similmente dalla seconda equazione, per p costante, si ricava:

$$(\partial q / \partial T)_p = b = c_p$$

e queste due equazioni potranno scriversi:

$$dq = c_v dT + l dv \quad dq = c_p dT + h dp$$

Uguagliando i secondi membri se ne ricava:

$$dT = \frac{l}{c_p - c_v} dv - \frac{h}{c_p - c_v} dp$$

e siccome dalla relazione fra p , v , T si ha:

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

poichè i coefficienti degli stessi differenziali devono essere uguali, si avrà:

$$l = (c_p - c_v) \frac{\partial T}{\partial v} \quad h = - (c_p - c_v) \frac{\partial T}{\partial p}$$

e si avranno così determinati in funzione di c_p e c_v anche i coefficienti l ed h . Sostituendo questi valori nelle prime due equazioni (1) ed in una o nell'altra sostituendo il suddetto 2° valore di dT (oppure moltiplicando la prima equazione per $(\partial T/\partial p) dp$, la seconda per $(\partial T/\partial v) dv$, sommando e riducendo) risulteranno determinati anche i coefficienti r ed s e si avrà:

$$\begin{aligned} dq &= c_v dT + (c_p - c_v) \frac{\partial T}{\partial v} dv \\ (2) \quad dq &= c_p dT - (c_p - c_v) \frac{\partial T}{\partial p} dp \\ dq &= c_p \frac{\partial T}{\partial v} dv + c_v \frac{\partial T}{\partial p} dp \end{aligned}$$

equazioni del primo principio.

Se la relazione fra p , v , T è $pv = RT$ e si ha quindi $(\partial T/\partial v) = p/R$, $(\partial T/\partial p) = v/R$ esse divengono

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

equazioni del 1° principio per i gaz perfetti, ottenute senza supporre nè la equivalenza fisica fra calore e lavoro nè l'effetto termico prodotto dalle variazioni di volume, e per un significato qualsiasi delle suddette variabili. Supponendo che questo sia quello solito ma che dall'esperienza risultasse $c_v > c_p$, l'equivalenza fisica suddetta non sarebbe ammissibile ma tuttavia le equazioni (3) rimarrebbero valide.

Il caso singolare che queste equazioni possono essere dedotte dell'equivalenza fra calore e lavoro ed altresì senza tenerne conto, mi pare dovuto a ciò che le equazioni (1) e tutte quelle che ne vengono dedotte, nelle quali quantità di calore sono equiparate a variazioni di volume e di pressione,

suppongono una certa equivalenza algebrica fra queste quantità. Queste equazioni, difatti, algebricamente e facendo astrazione dai simboli differenziali, non sono diverse essenzialmente da un'equazione

$$N = aL + bP$$

dove N , L e P rappresentino numeri di sterline, di lire italiane e di chilogrammi di una certa merce, mentre a e b rappresentino i valori ossia gli equivalenti in sterline di 1 lira italiana e di 1 chilogrammo di merce, ossia i fattori necessari affinché ciascun termine divenga omogeneo con N , mentre $1/a$, $1/b$ rappresenteranno gli equivalenti di 1 sterlina in lire italiane e in chilogrammi di merce. È vero che le relazioni fra queste quantità sono di tutt'altro genere di quelle fra le quantità di calore e le corrispondenti variazioni di pressione e di volume, ma ciò algebricamente non risulta.

Quindi, similmente ed indipendentemente dalla equivalenza fisica fra calore e lavoro, potremo considerare, nella prima delle equazioni (3), $(c_p - c_v) p/R$ come l'equivalente in calorie della variazione isotermica unitaria (sebbene infinitesima) di volume ed $R/(c_p - c_v) p$ come l'equivalente della caloria in variazione isotermica di pressione; nelle altre due equazioni (3) potremo considerare $(c_p - c_v) v/R$ come l'equivalente in calorie della variazione isotermica unitaria di pressione e $c_p p/R$, $c_v v/R$ come gli equivalenti in calorie delle variazioni di volume a pressione costante e di pressione a volume costante. Se la variazione di volume produca o assorba realmente calore in conformità della suddetta equivalenza fisica, oppure se vi sia solo corrispondenza (reciproca) fra le due variazioni, dalle equazioni (3) non risulta.

Però si avrebbe così un diverso equivalente in calorie per ogni termine di ogni secondo membro di queste equazioni, ma se si considera che i termini con dT sono già omogenei con dq per effetto delle definizioni di c_p e c_v e che gli altri contengono sempre il prodotto di una pressione per un volume, avente la stessa unità del lavoro, un solo equivalente, cioè quello del lavoro o il suo reciproco basterà per le tre equazioni. Così ponendo $R/(c_p - c_v) = E$ le equazioni suddette potranno scriversi:

$$(4) \quad \begin{aligned} dq &= c_v dT + \frac{p dv}{E} \\ dq &= c_p dT - \frac{p dv}{E} \\ dq &= \left(\frac{c_v}{c_p - c_v} v dp + \frac{c_p}{c_p - c_v} p dv \right) \frac{1}{E} \end{aligned}$$

e scegliendo convenientemente l'unità di misura per c_p e c_v potremo otte-

nera che sia $R = c_p - c_v$, quindi $E = 1$ e le equazioni diverranno:

$$(5) \quad \begin{aligned} dq &= c_v dT + pdv \\ dq &= c_p dT - vdp \\ dq &= (c_v vdp + c_p pdv)/R \end{aligned}$$

forma solita delle equazioni del principio dell'equivalenza per i gaz, ottenute indipendentemente da esso e che rimarrebbero valide anche se cambiasse il significato delle variabili p, v, T, q .

Con ciò non s'intende diminuire menomamente l'importanza dell'equivalenza fisica fra calore e lavoro, poichè per effetto di questa le suddette equazioni acquistano la grande utilità pratica.

Difatti se supponiamo p. es. che $pv = RT$ sia l'equazione di una superficie, dimodochè le variabili p, v, T non abbiano altro significato che quello delle coordinate z, x ed y rispettivamente, e che q rappresenti lo spessore di uno strato sottile aderente a questa superficie ed evidentemente funzione in ogni suo punto delle coordinate di questo, le (4) saranno valide qualunque sia la legge colla quale varia questo spessore, perchè esse esprimono che il differenziale totale di q è uguale alla somma dei differenziali parziali, come è geometricamente evidente.

Se però ce ne volessimo servire, per es., per determinare le equazioni di una linea di ugual spessore (problema che corrisponde a quello termodinamico delle linee o formule adiabatiche) il simbolo E che in questo caso indicherebbe una funzione sarebbe inutile ed anzi potrebbe indurre in errore, e converrebbe sostituirgli il suo valore $R/[(\partial q/\partial T)_p - (\partial q/\partial T)_v]$ ed inoltre bisognerebbe esprimere queste derivate parziali in funzione delle coordinate.

Se si supponessero $(\partial q/\partial T)_p$ e $(\partial q/\partial T)_v$ costanti, si avrebbe ancora che lo spessore dello strato non è funzione delle coordinate, e che varia a seconda della via seguita nel passare da un punto all'altro e si ricadrebbe in un problema identico, algebricamente, con quello termodinamico.

Per la stessa ragione una certa equivalenza fra calore e lavoro è implicita nell'equazione dello stato aeriforme $pv = RT$ e nella sua equazione differenziale $pdv + vdp = RdT$, sebbene entrambe (come anche l'equazione del primo principio) possano esser poste sotto forma numerica indipendente dalle unità, la prima scrivendo: $(p/p')(v/v') = T/T'$; la seconda, sostituendo pv/T ad R e dividendo tutto per pv , dimodochè si ha:

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

La somma delle variazioni della pressione e del volume uguale a quella della temperatura.