

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCXCII

1895

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME IV.

1° SEMESTRE



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1895

RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Seduta del 16 giugno 1895.

A. MESSEDAGLIA Vicepresidente.

MEMORIE E NOTE

DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Fisica matematica. — *Sui potenziali termodinamici.* Nota del Socio E. BELTRAMI.

« Si assumano le due equazioni fondamentali della termodinamica nella forma:

$$(1) \quad dQ = dE + dL = t dF,$$

dove E è l'energia, F l'entropia, t la temperatura assoluta, dQ il calore elementare (in misura meccanica) assorbito dal sistema e finalmente dL il lavoro elementare speso dal sistema contro le forze esterne. Lo stato del sistema si suppone definito dalla temperatura t e da un certo numero di variabili *geometriche* v_1, v_2, \dots , collettivamente designate con v ed atte ad individuare la configurazione del sistema stesso. Nell'espressione esplicita:

$$(1)_a \quad dL = \Sigma p dv$$

del lavoro elementare dL , le quantità p_1, p_2, \dots , collettivamente designate con p , denotano (in senso generale) le forze puramente meccaniche che emanano dal sistema e che tendono ad aumentare i valori delle rispettive variabili v_1, v_2, \dots . Queste forze, insieme colle due quantità E ed F, vengono considerate, di regola, come funzioni delle variabili indipendenti t e v .

« Se esiste una funzione H tale che per ogni coppia di valori corrispondenti di p e di v si abbia:

$$(1)_b \quad p = - \frac{\partial H}{\partial v},$$

questa funzione si suole considerare, a giusta ragione, come il potenziale delle forze p e propriamente come l'energia libera del sistema, come quell'energia, cioè, cui è dovuta l'azione esterna *puramente meccanica*, epperò *liberamente trasformabile*, del sistema stesso. Questa funzione, se esiste, non può dipendere dalle sole variabili v , perchè l'espressione del lavoro elementare dL non può essere, evidentemente, un differenziale esatto. Essa deve quindi dipendere, oltre che dalle dette variabili v , da un parametro u che viene considerato come costante nella deduzione delle forze p mediante le equazioni (1)_b. Questo parametro rappresenta una determinata funzione:

$$(1)_c \quad u = u(t, v)$$

della temperatura t e delle variabili geometriche v . Ammettere la costanza di questo parametro equivale ad ammettere che la funzione H non esercita veramente l'ufficio di potenziale, o di energia libera, che per i *processi termodinamici invertibili* definiti dall'equazione $u = \text{costante}$. Se, per esempio, u fosse funzione solamente della temperatura t , H sarebbe il potenziale relativo ai *processi isotermi*; se invece u fosse funzione solamente dell'entropia F , H sarebbe il potenziale relativo ai *processi isentropici* od *adiabatici*.

Ciò posto, si presenta questo quesito: Ad ogni specie di processo termodinamico invertibile $u = \text{costante}$ corrisponde sempre un potenziale H ?

• Bisogna escludere innanzi tutto il caso che la funzione u non contenga la temperatura t ; e ciò sia perchè il processo non potrebbe, a rigor di termini, dirsi allora *termodinamico*, sia perchè la forma stessa delle equazioni (1)_b suppone che le variabili v sieno fra loro indipendenti, e tali non sarebbero se fra loro sussistesse una relazione $u = \text{costante}$. Per questa stessa ragione si è ammesso senz'altro che il potenziale H non potesse contenere che un solo parametro costante u .

È anche da notarsi che il potenziale H , quando esiste, non riesce compiutamente determinato dalle equazioni (1)_b, perchè queste rimangono inalterate se ad H si aggiunge una funzione arbitraria di u . Questa funzione non può risultare individuata se non da qualche altra condizione. Per esempio, nel caso dei processi isotermi ($u = t$) si sa che ponendo:

$$(1)_d \quad E - tF = G,$$

è lecito assumere come potenziale la funzione G e che questa funzione speciale soddisfa all'ulteriore condizione:

$$(1)_e \quad F = - \frac{\partial G}{\partial t}.$$

Così ancora, nel caso dei processi isentropici ($u = F$) si sa che è lecito as-

sumere come potenziale la stessa energia E (considerata come funzione di v e di F) e che questa funzione speciale soddisfa all'ulteriore condizione:

$$(1)_f \quad t = \left(\frac{\partial E}{\partial F} \right),$$

dove le parentesi indicano che la derivata di E è presa nell'ipotesi or detta.

« Ciò premesso, considerando H come funzione incognita delle variabili v e del parametro u , si ha $(1)_{a,b}$:

$$dL = -dH + \frac{\partial H}{\partial u} du$$

e quindi (1) :

$$dE - dH + \frac{\partial H}{\partial u} du = t dF,$$

o meglio $(1)_d$:

$$dG - dH + \frac{\partial H}{\partial u} du + F dt = 0,$$

talchè se si pone:

$$(2) \quad H = G + \psi,$$

si ottiene:

$$(2)_a \quad d\psi = F dt + \frac{\partial H}{\partial u} du.$$

« Qui bisogna distinguere due casi.

« Se nella funzione $u(t, v)$ non entrano le variabili v , le quantità t ed u non sono fra loro indipendenti, epperò l'equazione $(2)_a$, cui si può in tale ipotesi dare la forma:

$$d\psi = \left(F + \frac{\partial H}{\partial u} \frac{du}{dt} \right) dt,$$

stabilisce che ψ dev'essere funzione della sola temperatura t . E poichè da ciò segue:

$$F = - \frac{\partial H}{\partial t} + \psi'(t),$$

basta sopprimere la funzione additiva ψ in (2) per ottenere $H = G$ e per ricadere così sulle note formole $(1)_{d,e}$ relative ai processi isotermi.

« Se invece nella funzione $u(t, v)$ entra effettivamente anche una sola delle variabili v , le quantità t ed u diventano per ciò stesso fra loro indipendenti. In questo caso (che è il più generale) dall'equazione $(2)_a$ segue necessariamente che la funzione ψ dev'essere riducibile alla forma:

$$(2)_c \quad \psi = \psi(t, u)$$

e che devono essere soddisfatte le due condizioni:

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} - F = 0, \quad \frac{\partial \psi}{\partial u} - \frac{\partial H}{\partial u} = 0.$$

• Queste condizioni non sono indipendenti. Infatti, considerando in (2) H , G e ψ come funzioni delle variabili indipendenti v ed u (coll'eliminazione di t da G e ψ mediante (1)_c) e derivando rispetto ad u , si ottiene:

$$\frac{\partial H}{\partial u} = \frac{\partial G}{\partial t} \frac{\partial t}{\partial u} + \frac{\partial \psi}{\partial t} \frac{\partial t}{\partial u} + \frac{\partial \psi}{\partial u},$$

ovvero (1)_a:

$$\left(\frac{\partial \psi}{\partial t} - F \right) \frac{\partial t}{\partial u} + \frac{\partial \psi}{\partial u} - \frac{\partial H}{\partial u} = 0,$$

equazione che è una combinazione delle due sopraddette. Dunque alla funzione ψ di t e di u basta imporre la prima delle condizioni trovate:

$$(3) \quad F = \frac{\partial \psi}{\partial t}.$$

La seconda eguaglianza:

$$(3)_a \quad \frac{\partial \psi}{\partial u} = \frac{\partial H}{\partial u}$$

esprime una proprietà che scende necessariamente dalla precedente e dalla forma (2) del potenziale H .

• Ora l'equazione (3) costituisce una relazione fra le tre quantità F , t ed u , in virtù della quale il parametro u del processo termodinamico di cui si tratta non può dipendere che da t e da F : dunque i processi termodinamici che ammettono un potenziale sono quelli, e soltanto quelli per i quali la funzione u (dapprima supposta (1)_c direttamente formata colle variabili t e v) è riducibile alla forma speciale (che abbraccia anche i processi isotermi):

$$(3)_b \quad u = u(t, F).$$

Naturalmente questa forma cessa d'essere speciale allorchè le variabili v si riducono ad una sola.

• Quando l'espressione (3)_b del parametro u è *data*, e quand'essa contiene effettivamente F (il che esclude i processi isotermi), la determinazione della funzione ausiliaria ψ si riduce ad una quadratura, cioè (3) all'integrazione dell'equazione:

$$(3)_c \quad u = u \left(t, \frac{\partial \psi}{\partial t} \right),$$

la quale definisce ψ a meno d'un termine additivo composto arbitrariamente con u , termine il quale passa, collo stesso carattere puramente additivo, nell'espressione (2) di H . Quest'ultima espressione può scriversi anche così:

$$H = E + \psi - t \frac{\partial \psi}{\partial t}$$

sempre col sottinteso che venga eliminata la variabile t , mediante la sostituzione del valore che se ne ricava da (3)_b, in termini di u e di v . L'energia non libera (« gebundene Energie ») è pertanto rappresentata (per i processi non isotermi) da:

$$t \frac{\partial \psi}{\partial t} = \psi.$$

« Questa soluzione del problema non è direttamente applicabile al caso (già più volte ricordato e del resto conosciutissimo) dei processi isotermi, caso nel quale, come si disse, le variabili t ed u non sono indipendenti come la soluzione richiede. Ma si può, ed in vari modi, far rientrare indirettamente questo caso d'eccezione nella soluzione precedente, come risulta dalla semplicissima osservazione che segue.

« Si assegni al parametro u la forma particolare:

$$u = F^m t^n,$$

dove m ed n sono due numeri diseguali. L'integrazione dell'equazione (3)_c dà:

$$\psi = \frac{m u^{\frac{1}{m}} t^{1-\frac{n}{m}}}{m-n} + \varphi(u)$$

e quindi:

$$\frac{\partial \psi}{\partial u} = \frac{u^{\frac{1}{m}-1} t^{1-\frac{n}{m}}}{m-n} + \varphi'(u),$$

talchè si può scrivere:

$$H = E + \frac{n t F}{m-n} + \varphi(u),$$

$$\frac{\partial H}{\partial u} = \frac{F^{1-m} t^{1-n}}{m-n} + \varphi'(u).$$

Per rientrare nel caso dei processi isotermi basta porre $u = t$, cioè $m = 0$, $n = 1$, con che si trova:

$$H = E - tF + \varphi(t),$$

$$\frac{\partial H}{\partial t} = -F + \varphi'(t).$$

Così, per ottenere il caso dei processi isentropici basta porre $u = F$, cioè $m = 1$, $n = 0$, con che si trova:

$$H = E + \varphi(F), \quad \frac{\partial H}{\partial F} = t + \varphi'(F).$$

Se, in amendue queste ipotesi, si ommette la funzione arbitraria φ , si ricade esattamente sulle formole (1)_{d,e} ed (1)_f già ricordate quali ad esse notoriamente corrispondenti.

« Come ulteriore verificaione della soluzione che precede, si considerino i processi termodinamici del tipo:

$$u = t\chi(F).$$

Dando a quest'equazione la forma equipollente:

$$F = \varphi' \left(\frac{t}{u} \right),$$

la corrispondente equazione (3)_c diventa:

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = \varphi' \left(\frac{t}{u} \right)$$

e dà (ommettendo per semplicità la funzione additiva):

$$\psi = u\varphi \left(\frac{t}{u} \right).$$

Ne risulta (2), (3)_a:

$$H = G + u\varphi \left(\frac{t}{u} \right) = E + u\varphi \left(\frac{t}{u} \right) - t\varphi' \left(\frac{t}{u} \right),$$

$$\frac{\partial H}{\partial u} = \varphi \left(\frac{t}{u} \right) - \frac{t}{u} \varphi' \left(\frac{t}{u} \right)$$

e per conseguenza:

$$E = H - u \frac{\partial H}{\partial u}.$$

Se ora si pone:

$$\frac{t}{u} = x, \quad \mathbf{F} = - \frac{\partial H}{\partial u} = x\varphi'(x) - \varphi(x),$$

si trova:

$$d\mathbf{F} = x d\varphi'(x) = x dF,$$

vale a dire:

$$u d\mathbf{F} = t dF.$$

Quest'ultima eguaglianza permette di dare alle equazioni (1) la forma:

$$dQ = dE + dL = u d\mathbf{F},$$

in cui le primitive quantità t ed F sono surrogate da u ed \mathbf{F} ; ne segue che l'ordinario procedimento di deduzione del potenziale isoterma conduce medesimamente alle formole:

$$p = - \frac{\partial H}{\partial v}, \quad \mathbf{F} = - \frac{\partial H}{\partial u}, \quad E = H - u \frac{\partial H}{\partial u},$$

le quali coincidono con quelle testè incontrate (Questa osservazione si col-

lega con alcuni passi della prima Memoria di Helmholtz sulla *Statica dei sistemi monociclici*.

« Dalle equazioni (1)_b si deduce:

$$\Sigma p dv = -dH + \frac{\partial H}{\partial u} du,$$

ovvero (3)_a:

$$d\Sigma p v - \Sigma v dp = -dH + \frac{\partial \psi}{\partial u} du,$$

equazione cui si può dare la forma:

$$(4) \quad \Sigma v dp + \frac{\partial \psi}{\partial u} du = d(H + \Sigma p v).$$

« Questo risultato si può utilizzare in due modi.

« Se primieramente si pone:

$$(4)_a \quad H + \Sigma p v = K$$

e si concepisce questa nuova funzione K come espressa per mezzo delle quantità p ed u , colla sostituzione dei valori dedotti da (1)_b, (3)_b per le quantità v e t , si ottiene (mercè la relazione (4) ed altre delle già precedentemente stabilite):

$$(4)_b \quad \left\{ \begin{array}{l} v = \frac{\partial K}{\partial p}, \quad \frac{\partial \psi}{\partial u} = \frac{\partial K}{\partial u}, \\ E = K + t \frac{\partial \psi}{\partial t} - \psi - \Sigma p \frac{\partial K}{\partial p}. \end{array} \right.$$

« Ma si può anche sottrarre dall'equazione (4) l'identità:

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} dt + \frac{\partial \psi}{\partial u} du = d\psi,$$

con che si ottiene (2), (3):

$$\Sigma v dp - F dt = d(G + \Sigma p v),$$

formola da cui la funzione ψ è affatto scomparsa e che può essere dedotta direttamente da (1). Da quest'equazione, ponendo:

$$(5) \quad G + \Sigma p v = K_1$$

e considerando questa nuova funzione K_1 come espressa per mezzo della temperatura t e delle forze p mediante la sostituzione dei valori dedotti per le quantità v dalle equazioni:

$$p = -\frac{\partial G}{\partial t},$$

si ricava:

$$(5)_a \quad \left\{ \begin{array}{l} v = \frac{\partial K_1}{\partial p}, \quad F = -\frac{\partial K_1}{\partial t}, \\ E = K_1 - t \frac{\partial K_1}{\partial t} - \Sigma p \frac{\partial K_1}{\partial p}. \end{array} \right.$$

• Queste sono le formole che fanno riscontro alle (4)_b rispetto alla ipotesi isotermica, la quale fa sempre in tal qual modo eccezione. Nel caso, più comunemente considerato, che le variabili geometriche v si riducano ad una sola (volume specifico), la funzione K_1 corrisponde a ciò che il Sig. Duhem chiama (in un senso differente) potenziale termodinamico a pressione costante.

• In realtà questa funzione K_1 , che non è più un vero potenziale nel preciso significato della parola, si riferisce sempre ai processi isotermi ($u = t$). Volendo invece considerare, per esempio, i processi isentropici ($u = F$), basta ricorrere alle formole più generali (4)_b, prendendo per K una funzione delle forze p e dell'entropia F e ponendo (3)_c $\psi = tF$ (ommissa, per semplicità, la funzione additiva). Si trova così:

$$v = \frac{\partial K}{\partial p}, \quad t = \frac{\partial K}{\partial F}, \quad E = K - \Sigma p \frac{\partial K}{\partial p},$$

formole che si possono immediatamente verificare mercè le equazioni fondamentali (1).

• È quasi superfluo avvertire che il concetto di potenziale termodinamico, nel senso qui considerato, non coincide punto necessariamente con quello di *funzione caratteristica*.

Matematica. — *Sui complessi generati da due piani in corrispondenza birazionale reciproca.* Nota di P. VISALLI.

• 1. Sieno α, β due piani in corrispondenza birazionale reciproca di grado n (1). Ad un punto di α corrisponde una retta di β , polare del punto; e ad una retta qualunque a di α , corrisponde un involuppo φ'_a , razionale di classe n . Ad una retta qualunque di β corrisponde un punto di α , polo della retta; e ad ogni punto A' di β corrisponde in α una curva φ , razionale di ordine n , la quale è il luogo dei poli delle rette di β uscenti per A' . Alla retta $\alpha\beta \equiv d$, corrisponde in α un punto D ed in β uno involuppo φ'_d . Le curve φ hanno in comune un certo numero di punti, x_1 semplici, x_2 doppi, x_r r -pli, ecc., i quali si dicono punti fondamentali; e gli involuppi φ' hanno in comune x'_1 tangenti semplici, x'_2 doppie, $x'_{r'}$, r' -ple, ecc., che si dicono rette fondamentali. Fra i numeri $x_2, x'_{r'}, n$, esistono le note relazioni:

$$\Sigma r^2 x_r = \Sigma r'^2 x'_{r'} = n^2 - 1$$

$$\Sigma r(r-1)x_r = \Sigma r'(r'-1)x'_{r'} = (n-1)(n-2).$$

• Una retta a di α ed una retta a' di β si dicono *coniugate*, se a passa

(1) Iung, *Sulle superficie generate da due sistemi Cremoniani reciproci di grado m* . Rendiconti R. Accademia dei Lincei, a. 1885.