

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)<sub>b</sub>. 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)<sub>b</sub> 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)<sub>b</sub>, 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  $\psi$  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  $\psi$  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  $\psi$  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  $\psi$  come funzioni delle variabili indipendenti  $v$  ed  $u$  (coll'eliminazione di  $t$  da  $G$  e  $\psi$  mediante (1)<sub>c</sub>) 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)<sub>a</sub>:

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

equazione che è una combinazione delle due sopraddette. Dunque alla funzione  $\psi$  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)<sub>c</sub> 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)<sub>b</sub> del parametro  $u$  è *data*, e quand'essa contiene effettivamente  $F$  (il che esclude i processi isotermi), la determinazione della funzione ausiliaria  $\psi$  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  $\psi$  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)<sub>b</sub>, 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)<sub>c</sub> 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  $\varphi$ , si ricade esattamente sulle formole (1)<sub>d,e</sub> ed (1)<sub>f</sub> 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)<sub>c</sub> 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)<sub>a</sub>:

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

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

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)<sub>b</sub> si deduce:

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

ovvero (3)<sub>a</sub>:

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

equazione cui si può dare la forma:

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

« Questo risultato si può utilizzare in due modi.

« Se primieramente si pone:

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

e si concepisce questa nuova funzione K come espressa per mezzo delle quantità  $p$  ed  $u$ , colla sostituzione dei valori dedotti da (1)<sub>b</sub>, (3)<sub>b</sub> 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):

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

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

$$(5) \quad G + \Sigma pv = K_1$$

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)<sub>b</sub> 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)<sub>b</sub>, prendendo per  $K$  una funzione delle forze  $p$  e dell'entropia  $F$  e ponendo (3)<sub>c</sub>  $\psi = tF$  (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  $\alpha, \beta$  due piani in corrispondenza birazionale reciproca di grado  $n$  (1). Ad un punto di  $\alpha$  corrisponde una retta di  $\beta$ , polare del punto; e ad una retta qualunque  $a$  di  $\alpha$ , corrisponde un involuppo  $\varphi'_a$ , razionale di classe  $n$ . Ad una retta qualunque di  $\beta$  corrisponde un punto di  $\alpha$ , polo della retta; e ad ogni punto  $A'$  di  $\beta$  corrisponde in  $\alpha$  una curva  $\varphi$ , razionale di ordine  $n$ , la quale è il luogo dei poli delle rette di  $\beta$  uscenti per  $A'$ . Alla retta  $\alpha\beta \equiv d$ , corrisponde in  $\alpha$  un punto  $D$  ed in  $\beta$  uno involuppo  $\varphi'_d$ . Le curve  $\varphi$  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  $\varphi'$  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  $\alpha$  ed una retta  $a'$  di  $\beta$  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.