

# **IL CALORE**

**LEZIONI ELEMENTARI di**

**Termologia, Calorimetria, Termodinamica e dissipazione dell'Energia**

di J. Clerk Maxwell

## Prefazione dell'Autore

Lo scopo di questa opera è di mettere in evidenza, da un punto di vista scientifico, il legame che collega i diversi aspetti dello sviluppo delle nostre conoscenze relative ai fenomeni del calore. L'invenzione del termometro, lo strumento che serve a registrare e confrontare le temperature, è stato il primo di questi aspetti. Il secondo ha avuto per oggetto la misura delle quantità di calore, cioè la *Calorimetria*. Tutta la scienza del calore si basa sulla misura delle temperature e sulla calorimetria, e quando questi due aspetti della conoscenza sono ben compresi, si può passare al terzo tema, che attiene alla ricerca delle relazioni tra le proprietà termiche e meccaniche dei corpi, ricerca che forma l'oggetto della *Termodinamica*.

Questa parte della scienza si basa sulla considerazione dell'energia intrinseca di un sistema di corpi, energia che è in rapporto con le loro temperature e stato fisico, così come con la loro forma, il loro movimento e la loro posizione relativa. Una parte sola di questa energia, tuttavia, è in grado di produrre un lavoro meccanico, e benché la stessa energia sia indistruttibile, la parte utilizzabile tende a diminuire per l'azione di certi processi naturali, come la *conduzione* e l'*irraggiamento* del calore, l'attrito e la viscosità. Questi fenomeni nei quali una parte dell'energia è resa inutilizzabile come sorgente di calore sono classificati sotto il nome di fenomeni di Dissipazione dell'Energia e sono l'oggetto della parte successiva della presente opera. L'ultimo capitolo è dedicato alla spiegazione dei diversi fenomeni nell'ipotesi che i corpi si compongano di molecole e che il moto di queste molecole non sia altra cosa del calore dei corpi.

Per racchiudere l'esame di tutti questi soggetti nei limiti di questo manuale, è stato necessario omettere tutto ciò che non è essenziale all'esposizione dello sviluppo delle teorie del calore, considerate da un punto di vista puramente scientifico.

Si è ommesso soprattutto ciò che non può materialmente servire al lettore per formare un proprio giudizio su queste teorie.

Per questo motivo, non vengono riportate parecchie esperienze sebbene importanti, e si sono ommessi molti chiarimenti che si basano su esempi presi dai fenomeni naturali. Ma il lettore troverà questa parte dell'argomento trattata più ampiamente in parecchie opere eccellenti, sulla stessa questione, e che sono apparse di recente.

Si troverà una descrizione completa degli esperimenti più importanti sugli effetti del calore nel "*Trattato sul calore*" di Dixon (Hodges e Smith, 1849).

Il trattato del professor Balfour-Stewart contiene tutto ciò che è necessario conoscere delle esperienze sul calore. Lo studente può anche riferirsi al *Trattato di Fisica di Deschanel*, seconda parte, opera tradotta dal professor Everett che ha aggiunto un capitolo sulla Termodinamica; all'opera del professor Rankine sulla Macchina a vapore, nel quale si troverà il primo trattato sistematico sulla Termodinamica; alla *Termodinamica* del professor Tait, che contiene un abbozzo storico del soggetto, così come l'esposizione delle ricerche matematiche; e all'opera del professor Tyndall sul *Calore considerato come un tipo di movimento*, opera nella quale le teorie della scienza possono incidere fortemente nello mente grazie alle esperienze ben scelte che servono a spiegarle. Le memorie originali del professor Clausius, uno dei fondatori della moderna scienza della Termodinamica, sono state pubblicate in inglese dal professor Hirst.

## CAPITOLO 1

# INTRODUZIONE

La distinzione tra i corpi caldi e i corpi freddi è familiare a tutti, e si associa, nella nostra mente, alla differenza tra le sensazioni che proviamo toccando diverse sostanze, a seconda che esse sono calde o fredde. L'intensità di queste sensazioni è suscettibile di graduazioni, in modo che toccandoli possiamo riconoscere se un corpo è più freddo o più caldo di un altro. Le parole caldo, tiepido, fresco, freddo sono associate nella nostra mente ad una serie di sensazioni che si crede indichino una serie corrispondente di stati termici di un corpo.

Usiamo pertanto le parole in questione per designare gli stati dei corpi. Nel linguaggio scientifico, questi sono qualificativi della *temperatura*, la parola caldo indica una temperatura elevata, la parola freddo una temperatura bassa, e i termini intermedi, temperature intermedie, mentre la parola stessa temperatura è un termine generale che si applica a uno qualunque di questi stati di un corpo.

Poiché lo stato di un corpo può variare in modo continuo dal freddo al caldo dobbiamo ammettere l'esistenza di un numero infinito di stati intermedi che chiameremo temperature intermedie. Possiamo dare nomi a un numero determinato qualunque di livelli definiti dalla temperatura, ed esprimere tutte le altre temperature per la loro posizione relativa rispetto a questi livelli.

La temperatura di un corpo, di conseguenza, è una grandezza che indica quanto un corpo è freddo o caldo.

Quando diciamo che la temperatura di un corpo è più alta o più bassa di quella di un altro, vogliamo dire che il primo corpo è più caldo o più freddo del secondo, ma nello stesso tempo riportiamo lo stato dei due corpi a una certa scala di temperatura. L'impiego della parola temperatura è quindi legato nella nostra mente a questa convinzione che è possibile non solo sentire, ma anche misurare quanto un corpo è caldo.

I termini di questo tipo, che esprimono le stesse cose del linguaggio comune, ma che lo fanno in un modo che comporta una misura numerica precisa sono detti scientifici, perché contribuiscono al progresso della scienza.

Potremo supporre che una persona avendo accuratamente esercitato i propri sensi, sarà in grado con il semplice tatto, di assegnare la posizione di un corpo in una scala di temperatura, ma l'esperienza ha mostrato che le valutazioni della temperatura col tatto dipendono da una varietà di circostanze. Alcune di queste circostanze si riferiscono alla struttura e alla consistenza dell'oggetto, e altre dipendono dalla temperatura della mano, o dallo stato di salute della persona che cerca di valutare la temperatura.

Per esempio se la temperatura di un pezzo di legno era la stessa di quella di un pezzo di ferro, e molto più alta di quella della mano, noi giudicheremo che il ferro è più caldo del legno, poiché comunica più facilmente il suo calore alla mano. Se al contrario le temperature erano uguali, ma molto più basse di quella della mano, noi valuteremo il ferro più freddo del legno.

Vi è un'altra esperienza comune che consiste nel porre una mano nell'acqua calda, e l'altra mano nell'acqua fredda, per un tempo sufficiente. Se poi immergiamo le due mani nello stesso catino di acqua tiepida, sia in successione, sia nello stesso momento, l'acqua sembrerà fredda alla mano riscaldata, e calda alla mano raffreddata.

Infatti, le nostre sensazioni di tutti i tipi dipendono da tante condizioni variabili, ma quando si tratta di ricerche scientifiche, preferiamo valutare lo stato dei corpi in base all'azione che essi esercitano su qualche strumento le cui condizioni sono più semplici e meno variabili di quelle dei propri sensi.

Le proprietà della maggior parte delle sostanze variano al variare della temperatura. Alcune di queste variazioni sono brusche, e servono ad indicare temperature particolari prese come punti di riferimento; altre sono continue e servono a misurare altre temperature tramite confronto con le temperature adottate come termini di confronto.

Per esempio, la temperatura alla quale fonde il ghiaccio è sempre la stessa, nelle condizioni ordinarie, benché, come vedremo, essa venga debolmente modificata da una variazione della pressione. La temperatura del vapore che sfugge dall'acqua bollente è pure costante quando la pressione è costante.

Questi due fenomeni, di conseguenza, la fusione del ghiaccio e l'ebollizione dell'acqua, corrispondono in un modo evidente a due temperature che possiamo impiegare come punti di riferimento, e che dipendono dalle proprietà dell'acqua ma non da condizioni speciali dei nostri sensi.

Altri cambiamenti di stato che si producono a temperature più o meno definite, come la fusione della cera o del piombo, e l'ebollizione di liquidi di composizione determinata sono talvolta impiegati per riconoscere se queste temperature sono attinenti, ma la fusione del ghiaccio e l'ebollizione dell'acqua sotto una condizione determinata costituiscono i punti di riferimento più importanti nella scienza moderna.

Questi fenomeni di cambiamento di stato servono a definire solo un certo numero di temperature particolari.

Per misurare la temperatura in generale, bisogna fare ricorso a qualche proprietà dei corpi che si modifica in modo continuo con la temperatura.

Il volume della maggior parte dei corpi aumenta in modo continuo con il crescere della temperatura, rimanendo costante la pressione. Vi sono eccezioni a questa regola e le dilatazioni dei diversi corpi non stanno, in generale, nella stesse proporzioni; ma una sostanza qualunque nella quale un aumento della temperatura, per quanto piccolo, produce un aumento di volume, può servire a definire le variazioni di temperatura.

Per esempio, il mercurio e il vetro si dilatano entrambi, quando sono scaldati, ma la dilatazione del mercurio è più grande di quella del vetro. Da qui segue che se un recipiente in vetro, freddo, è riempito di mercurio freddo, e se il recipiente e il mercurio che esso contiene sono riscaldati allo stesso modo, questo recipiente si dilaterà, ma il mercurio si dilaterà maggiormente, di modo che il recipiente non potrà più contenere tutto il mercurio. Se questo recipiente è munito di un lungo collo, il mercurio, espulso, si innalzerà nel collo, e se il collo è un tubo stretto graduato, la massa di mercurio espulsa dal recipiente potrà essere esattamente misurata.

Questo è il principio del termometro ordinario a mercurio, la cui costruzione sarà descritta in dettaglio in seguito. Per ora, noi lo consideriamo solo come uno strumento le cui indicazioni variano con la temperatura, ma restano le stesse quando la temperatura dello strumento resta la stessa.

Si può fare ricorso alla dilatazione di altri liquidi così come a quella dei solidi e dei gas per misurare le temperature; le proprietà termoelettriche dei metalli e la variazione della loro resistenza elettrica con la temperatura sono pure impiegate nelle ricerche sul calore.

Tuttavia, noi studieremo i fenomeni di temperatura in loro stessi, prima di esaminare le proprietà delle diverse sostanze considerate nei loro rapporti con la temperatura, e in questa intenzione noi impiegheremo il termometro a mercurio che verrà descritto.

## TERMOMETRO A MERCURIO

Questo termometro consiste di un tubo di vetro che termina con una boccetta, la boccetta e parte del tubo sono riempiti di mercurio, e il resto del tubo è vuoto.

Supporremo il tubo graduato in modo tale che l'altezza del mercurio al suo interno possa essere osservata e registrata. Non supporremo, tuttavia, che la sezione del tubo sia uniforme e che le graduazioni siano di uguale lunghezza; in questo modo, la graduazione di questo termometro primitivo potrà essere vista come completamente arbitraria. Per mezzo di questo termometro, potremo sapere se una temperatura è più alta o più bassa di un'altra, o uguale a un'altra, ma non potremo affermare che la differenza tra due temperature  $A$  e  $B$  sia maggiore o minore della differenza tra due altre temperature  $C$  e  $D$ .

Supporremo che, in ogni osservazione, le temperature del mercurio e del vetro siano uguali e uniformi. La lettura sulla scala graduata dipenderà allora dalla temperatura del termometro, e poiché non abbiamo ancora stabilito una graduazione termometrica più accurata, chiameremo provvisoriamente questa lettura "*la temperatura con la scala arbitraria del termometro*".

La lettura di un termometro indica direttamente la sua temperatura, ma se mettiamo il termometro a contatto continuo con un'altra sostanza, se per esempio lo immergiamo in un liquido per un tempo sufficiente, troveremo che la lettura del termometro è più alta o più bassa, secondo che il liquido è più caldo o più freddo del termometro. Consteremo che, se lasciamo il termometro a contatto con la sostanza per un tempo sufficiente, il livello del mercurio si stabilizzerà. Chiamiamo questa lettura definitiva "*la temperatura della sostanza*". Vedremo poi come possiamo impiegare questa definizione.

Prendiamo ora un vaso riempito di acqua, che supporremo alla temperatura dell'aria, in modo tale che, lasciato a se stesso, manterrà la stessa temperatura. Prendiamo un altro piccolo vaso di rame molto sottile, riempito d'acqua, di olio o di un altro liquido qualunque e immergiamolo per un certo tempo nell'acqua del grande vaso. Allora se, per mezzo del nostro termometro, annotiamo le temperature dei liquidi prima e dopo l'immersione del vaso di rame, troveremo che, se erano inizialmente alla stessa temperatura, questa non è variata per alcuni liquidi, ma che se uno di essi è a una temperatura più alta dell'altro, quello che è il più caldo diviene più freddo, e quello che è il più freddo diviene più caldo. Se quindi il contatto sussiste per un tempo sufficiente, i due liquidi raggiungono la stessa temperatura; dopo di che, non si produce più alcuna variazione di temperatura.

La diminuzione della temperatura del corpo caldo non è, in generale, uguale all'aumento di temperatura del corpo freddo, ma è evidente che i due fenomeni simultanei sono dovuti a una sola causa, e questa causa può essere descritta come il passaggio del calore dal corpo caldo a quello freddo.

Siccome è la prima volta che impieghiamo il termine calore, dobbiamo esaminarne il significato.

Troviamo che il raffreddamento di un corpo caldo e il riscaldamento di un corpo freddo, si producono simultaneamente come parte di uno stesso fenomeno, e noi descriviamo questo fenomeno come il passaggio del calore dal corpo caldo al corpo freddo. Il calore, di conseguenza, è qualche cosa che può essere trasportato da un corpo ad un altro, in modo da diminuire la quantità di calore nel primo, e di aumentarla nel secondo in modo equivalente. Quando si trasmette calore a un corpo, la temperatura del corpo generalmente aumenta, ma a volte si manifestano altri effetti, come dei cambiamenti di stato. Quando il calore abbandona un corpo, vi è, sia un abbassamento della temperatura, sia un cambiamento di stato. Se un corpo non cede o non guadagna

calore, e se non produce nel corpo alcun cambiamento di stato, o azione meccanica, la temperatura del corpo resterà costante.

Il calore può, di conseguenza, passare da un corpo ad un altro, così come l'acqua può essere versata da un recipiente in un altro. Il calore può essere trattenuto in un corpo per un tempo qualunque, come l'acqua può essere contenuta in un vaso. Noi abbiamo di conseguenza il diritto di parlare del calore come di una *grandezza misurabile* e di trattarlo matematicamente come le altre grandezze, fintanto che non cessa di esistere come calore. Vedremo tuttavia che non abbiamo ancora diritto di trattarlo come una *sostanza*, poichè esso può essere trasformato in qualche cosa che non è calore, e che non è di certo una sostanza, ma un lavoro meccanico.

Dobbiamo ricordarci di conseguenza, sebbene attribuiamo al calore il rango di grandezza misurabile, di non classificarlo tra le sostanze, ma dobbiamo sospendere il nostro giudizio fino a che non avremo acquisito altre conoscenze sulla natura del calore.

Tali dati sono forniti dalle esperienze sull'attrito, fenomeno nel quale il lavoro meccanico, invece di trasmettersi da una ad un'altra macchina, si perde, in apparenza, mentre nello stesso tempo e nello stesso punto, si genera calore, e la quantità creata di tale calore è in proporzione esatta con la quantità di lavoro scomparso. Abbiamo di conseguenza motivo di credere che il calore è della stessa natura del lavoro meccanico, cioè che è una forma di energia.

Nel XVIII secolo, quando abbondavano le scoperte relative all'azione del calore sui corpi, e allorquando, assieme ai grandi progressi, si accompagnava un aumento delle conoscenze delle proprietà chimiche dei corpi, si introdusse la parola *calorico* per specificare il calore in quanto quantità misurabile. Così per il tempo in cui il termine non denotò nulla di più di quello, lo si impiegò utilmente, ma la parola andava incontro alla tendenza dei chimici di allora di cercare nuove sostanze imponderabili di tipo tale che il termine calorico finì per denotare non più solamente e semplicemente il calore, ma il calore considerato come un fluido imponderabile e indistruttibile, che si insinuava nei pori dei corpi, dilatandoli e dissolvendoli, e infine vaporizzandoli - combinandosi così con i corpi in proporzioni definite e divenendo così latente, riapparendo poi quando lo stato di questi corpi si modificava. Infatti, il termine calorico, una volta introdotto nel linguaggio, assunse ben presto il ruolo di indicatore dell'esistenza di qualche cosa di materiale, sebbene probabilmente di natura più piccola dei gas da poco scoperti. Il calorico somigliava a questi gas, per la sua invisibilità e la sua capacità di fissarsi nei corpi solidi. Ne differiva per l'impossibilità di scoprirne il peso, nemmeno con le bilance più sensibili, ma non c'era alcun dubbio nella mente di molti uomini eminenti dell'epoca riguardo al fatto che il calorico era un fluido penetrante tutti i corpi, probabilmente la causa di tutte le repulsioni, e forse anche dell'espandibilità dei corpi nello spazio.

Le idee di questo tipo sono sempre state associate alla parola calorico, e il termine stesso è servito in grande misura a dare forma a queste idee e a propagarle; così, poichè ora è stata riconosciuta l'inesattezza di questi concetti, eviteremo il più possibile, trattando del calore, di impiegare la parola calorico. Sarà tuttavia utile, quando vorremo riferirci alla teoria erronea, che considera il calore come una sostanza, chiamare questa teoria *"la teoria calorica del calore"*.

La parola calore, per quanto sia un termine comune e non scientifico, è del tutto priva di ambiguità, quando la impieghiamo per esprimere una grandezza misurabile, poichè può essere associata con dei qualificativi indicanti la quantità di calore utilizzata.

Noi non impiegheremo mai il termine calore per rappresentare la sensazione di calore. Infatti, non è mai impiegata in questo senso nel linguaggio comune, che non ha alcun nome per le sensazioni, a meno che la sensazione stessa non sia di importanza maggiore della sua causa fisica, come nel caso del dolore, ecc. Il solo nome che possediamo per questa sensazione è l'espressione *"sensazione di calore"*.

Quando dovremo indicare con un aggettivo che un fenomeno riguarda il calore, noi lo designeremo sotto il nome di fenomeno termico per distinguere la conduzione e l'irraggiamento del calore dalla conduzione dell'elettricità o dall'irraggiamento della luce. La scienza del calore è stata chiamata, da Whewell e altri, *Termotica* e la teoria del calore come forma di energia è detta *Termodinamica*. Si potrà analogamente chiamare *Termostatica* la teoria dell'equilibrio del calore e *Termocinematica* quella dello spostamento del calore.

Lo strumento che serve a registrare la temperatura dei corpi è detto *Termometro*, o misuratore di caldo, e si può chiamare *Termometria*, l'arte di costruire e impiegare i termometri.

Lo strumento che serve a determinare la quantità di calore è detto *Calorimetro*, probabilmente perchè è stato inventato all'epoca in cui il calore prendeva il nome dal calorico. Il nome, tuttavia, è ora ben stabilito; da allora è comodo, poichè è pienamente distinto da quello del termometro. I metodi di misura del calore costituiscono la *Calorimetria*.

Una certa quantità di calore, con la quale si misurano tutte le altre, è detta *unità di calore*. È la quantità necessaria per produrre un effetto determinato, come la fusione di un chilogrammo di ghiaccio, o per innalzare la temperatura di un litro di acqua di una quantità data. Una unità di calore particolare è stata chiamata *Caloria* da qualche autore.

Siamo ora in possesso di due delle nozioni fondamentali della scienza del calore - la nozione di temperatura, o la proprietà di un corpo, considerata come la capacità di causare una modifica della temperatura di altri corpi; e la nozione di calore come una grandezza misurabile, che può passare dai corpi caldi ai corpi freddi.

Esamineremo lo sviluppo ulteriore di queste idee nei capitoli sulla termometria e la calorimetria, ma dobbiamo dapprima dirigere la nostra attenzione sul fenomeno per il quale il calore passa da un corpo ad un altro.

Questo fenomeno è detto la *Diffusione del calore*. La diffusione del calore consiste sempre nel trasferimento di calore da un corpo caldo a uno freddo, in modo tale che il corpo caldo si raffredda e il corpo freddo si riscalda. Questo passaggio di calore continuerà fino al momento in cui i corpi avranno assunto la stessa temperatura, se non esistono altri fenomeni nei quali la temperatura dei corpi si modifica, senza che ci sia scambio di calore con altri corpi; la condizione si produce nella combustione o in altri fenomeni chimici o quando si verificano cambiamenti, nella forma, struttura o stato fisico dei corpi.

Tratteremo dei cambiamenti di un corpo oltre a quello provenienti dal trasferimento di calore quando descriveremo i diversi stati fisici dei corpi.

Attualmente ci occuperemo solo della trasmissione del calore pura e semplice, che avviene sempre per diffusione, e interviene necessariamente tra un corpo caldo e uno freddo.

Si riconoscono comunemente tre processi di diffusione: conduzione, convezione e irraggiamento.

La conduzione avviene quando una corrente di calore si produce in un corpo inegualmente riscaldato, corrente diretta dai punti di alta temperatura verso i punti di bassa temperatura.

La convezione consiste nel moto dei corpi stessi, che trasportano con sè il loro calore. Se è portato da questo movimento vicino a corpi più freddi, li riscalderà più rapidamente che se fosse rimasto ad una distanza maggiore da essi. Il termine convezione si applica a quei processi che diffondono calore mediante il movimento di un corpo caldo da un posto a un altro, quantunque il trasferimento finale abbia sempre luogo per conduzione.

Nell'irraggiamento, i corpi più caldi perdono calore, e i corpi più freddi ricevono calore, e ciò grazie a un mezzo intermedio, senza che questo stesso mezzo divenga più caldo.

In ognuno di questi tre fenomeni di diffusione del calore, le temperature dei corpi tra i quali avviene questo scambio, tendono a divenire uguali. Per il momento, non discuteremo della convezione del calore, poichè non è un fenomeno puramente calorifico, supposto che dipende dallo spostamento di un corpo caldo da un posto ad un altro, e che questo spostamento è effettuato sia per lo sforzo di una persona, che ad esempio solleva dal fuoco un ferro caldo per metterlo nell'acqua, sia grazie a qualche proprietà naturale della sostanza riscaldata, come quella che ha luogo per un bollitore posto sul fuoco; l'acqua scaldata per il contatto con il fondo della pentola si dilata, spostandosi, e forma una corrente ascendente, mentre l'acqua, più fredda e di conseguenza più densa, discende e prende il posto dell'acqua spostata. In questi casi di convezione, il trasferimento finale del calore è dovuto alla conduzione, e il solo effetto dell'agitazione della sostanza spostata è quello di avvicinare le une alle altre parti differentemente scaldate in modo da facilitare lo scambio di calore. Ammetteremo la conduzione del calore come un fatto, senza tentare per ora di stabilire una teoria sui dettagli del fenomeno stesso. Non affermeremo pure che nella diffusione del calore per conduzione il trasferimento di calore avvenga unicamente dal corpo più caldo al corpo più freddo. Tutto ciò che affermeremo, è che la quantità di calore che passa dal corpo caldo a quello freddo, è invariabilmente più grande della quantità, se non è nulla, che passa dal corpo freddo al corpo caldo.

## CONDUZIONE

Nelle esperienze descritte, il calore passa da un corpo ad un altro attraverso una sostanza intermedia; per esempio passa dall'acqua contenuta in un vaso al mercurio contenuto in un bulbo del termometro attraverso l'intermediazione del vetro di cui è composto questo strumento.

Questo fenomeno, nel quale il calore passa dalle parti calde alle fredde di un corpo è detto conduzione del calore. Quando il calore passa attraverso un corpo tramite conduzione, la temperatura del corpo deve essere maggiore nelle parti dove si emana calore rispetto a quelle verso il quale esso si dirige, e la quantità di calore che passa da un qualunque strato sottile della sostanza dipende dalla differenza di temperatura tra le due facce della piastra. Per esempio, se poniamo un cucchiaino d'argento in una tazza di tè caldo, la parte del cucchiaino immersa nel liquido non tarda a riscaldarsi, mentre la parte esterna resta al confronto fredda. A causa di questa ineguaglianza nelle temperature, il calore comincia immediatamente a scorrere lungo il metallo da  $A$  a  $B$ . Il calore scalda un poco la regione  $B$ , e la rende più calda della regione  $C$ , e allora esso si sposta da  $B$  a  $C$ . In questo modo l'estremità stessa del cucchiaino, si scalda entro un certo tempo, come si può constatare col tatto. La condizione essenziale per la conduzione richiede che il calore, in ogni parte del suo percorso, passi dalle parti calde alle parti fredde del corpo. Nessun calore può arrivare in  $E$  prima che  $A$  sia divenuto più caldo di  $B$ ,  $B$  più caldo di  $C$ , e  $C$  più caldo di  $D$ , e  $D$  più caldo di  $E$ . Per questo bisogna che una certa quantità di calore sia spesa per scaldare in successione le parti del cucchiaino, in modo che quando è stato posto nella tazza, passi un certo tempo prima che si possa percepire un cambiamento di temperatura all'estremità del cucchiaino.

Così possiamo definire la conduzione come il passaggio del calore attraverso un corpo a causa della ineguaglianza di temperatura delle parti contigue del corpo.

Quando una parte qualunque di un corpo si scalda per conduzione, le regioni del corpo attraverso le quali passa il calore prima di arrivare alla regione considerata sono più calde di quelle, e le regioni che precedono sono ancora più calde.



FIGURA 1.0.1.

Fig. 1.

Proviamo ora la precedente esperienza con un cucchiaio di argentana posto a lato del cucchiaio d'argento; troveremo che l'estremità di quello si scalda molto prima del cucchiaio in argentana, e se facciamo uso di un cucchiaio in osso o in corno, non potremo sentire alcun calore all'estremità, qualunque sia il tempo di attesa.

Ciò mostra che l'argento conduce il calore più rapidamente dell'argentana e l'argentana più velocemente dell'osso o del corno. Il motivo per cui l'estremità del cucchiaio non diviene mai calda come il tè, sta nel fatto che le parti intermedie del cucchiaio si raffreddano, cedendo parte del loro calore all'aria con cui è a contatto, e parte per irraggiamento nello spazio.

Per mostrare che il primo effetto del calore sul termometro è di riscaldare il materiale di cui è fatto il serbatoio, e che il calore non può raggiungere il fluido contenuto nel serbatoio prima che questo serbatoio non si sia scaldato, basta prendere un termometro a grande serbatoio, annotare il livello del fluido nel tubo e versare un poco di acqua calda sul serbatoio. Il fluido si abbasserà nel tubo prima di cominciare ad innalzarsi, e ciò mostra che il serbatoio si dilata prima del fluido.

## IRRAGGIAMENTO

In un giorno invernale calmo, percepiamo il calore dei raggi solari, anche se l'acqua è gelata e il ghiaccio è duro e secco. Se ricorriamo al termometro, troviamo che se è colpito dai raggi del sole, indica una temperatura superiore a quella del ghiaccio, mentre l'aria che circonda lo strumento è a una temperatura inferiore a quella del ghiaccio. Il calore, di conseguenza, che sentiamo, e che agisce anche sul termometro, non è trasportato per conduzione dall'aria, che è fredda, e un corpo freddo non può, per conduzione, rendere un corpo più caldo di se stesso. Il modo secondo il quale il calore raggiunge il corpo che riscalda, è detto irraggiamento. Le sostanze che lasciano passare il calore raggianti sono dette *diatermiche*. Quelle che non si lasciano attraversare dal calore senza scaldarsi, sono dette *atermiche*. Ciò che passa attraverso il mezzo, in questo fenomeno, è detto *Calore raggiate*, sebbene, per quanto il calore sia raggiate, non possiede alcuna proprietà che lo distingue dalle altre forme di energia; in effetti, la temperatura del corpo attraverso i quali passa, e le altre proprietà fisiche del corpo non sono per nulla influenzate dal passaggio del raggio calorifico, supposto che il corpo sia perfettamente diatermico. In caso contrario, blocca una quantità maggiore o minore del calore raggiate, e si scalda invece di trasmettere la totalità del calore ai corpi posti oltre.

Il carattere distintivo del calore raggiate è la proprietà di seguire un raggio come la luce, da cui il nome di irraggiamento. Questi raggi hanno tutte le proprietà fisiche dei raggi luminosi, e sono suscettibili di riflessione, rifrazione, di interferenza e di polarizzazione. Essi possono essere separati dal prisma in raggi di natura differente, così come la luce è scomposta in sei colori componenti; alcuni raggi di calore sono identici ai raggi luminosi, mentre altri tipi di raggi calorici non impressionano in alcun modo l'occhio. Per esempio se prendiamo una lente convessa e la esponiamo ai raggi del sole, un corpo posto nel suo fuoco, là dove si forma una piccola immagine del sole, si scalderà enormemente mentre la lente stessa e l'aria che i raggi attraversano resteranno completamente freddi. Se operiamo affinché i raggi, prima di colpire il fuoco, incontrino la superficie dell'acqua, in modo da concentrarsi in un fuoco all'interno dell'acqua, allora se l'acqua è completamente limpida, essa resterà calma, ma se noi facciamo in modo che il fuoco coincida con una particella solida qualunque nell'acqua, i raggi saranno fermati, la particella si scalderà, e causerà la dilatazione dell'acqua circostante; si produrrà così una corrente dal basso verso l'alto, e la particella comincerà a sollevarsi nell'acqua. Ciò mostra che l'irraggiamento non produce un effetto calorifico se non quando è *fermato*.

È facile, con l'aiuto di un oggetto metallico concavo, come il piatto di una bilancia, ottenere una lente a specchio che si possa impiegare, nei giorni di sole, come vetro lenticolare.

Basta applicare questo corpo, preliminarmente scaldato, su una lastra di ghiaccio trasparente, prima su una faccia e poi sull'altra. Ma questa esperienza, un tempo rinomata, è molto meno interessante di quella inventata dal professor Tyndall, che consiste nel concentrare il calore nel ghiaccio invece di concentrarlo attraverso il ghiaccio.

Si prenda un blocco di ghiaccio trasparente e se ne tagli una superficie piana, parallela alla superficie del lago, o ai depositi di bolle che si incontrano in genere nei grossi blocchi; si permetta poi ai raggi del sole, resi

convergenti dal passaggio attraverso una lente ordinaria, di cadere su questa superficie, in modo che il fuoco cada all'interno.

Il ghiaccio, non essendo perfettamente diatermico, si scalderà sotto l'azione dei raggi solari, ma molto più nel fuoco che nelle parti restanti.

Allora comincerà a fondere dall'interno, nelle vicinanze del fuoco, e in questo fenomeno le parti che fondono per prime sono cristalli disposti regolarmente. Vedremo così sul percorso del raggio un gran numero di stelle esagonali formate dai vuoti nel ghiaccio e contenenti acqua. Quest'acqua, tuttavia non le riempie del tutto perché occupa un volume minore del ghiaccio da cui deriva, e parti delle stelle risulteranno vuote.

Le esperienze sugli effetti termici dell'irraggiamento mostrano che, non solo il sole, ma tutti i corpi caldi emettono raggi calorici. Quando il corpo è sufficientemente caldo, i suoi raggi divengono visibili e il corpo è detto scaldato *al rosso* (arroventato). Quando è ancora più caldo, invia non solo raggi rossi, ma anche raggi di tutti i colori, ed è detto allora *scaldato al bianco* (incandescente). Quando un corpo è troppo freddo per emettere raggi visibili, emette tuttavia raggi calorici invisibili, che possono essere rilevati da un termometro sufficientemente sensibile, e non sembra che un corpo qualunque possa essere tanto freddo da non emettere raggi. Il motivo per il quale tutti i corpi non appaiono luminosi è che i nostri occhi sono sensibili solo a raggi di tipo particolare, emananti da qualche corpo molto caldo, sia direttamente, sia dopo riflessione e dispersione sulla superficie di altri corpi.

Vedremo che le espressioni "*irraggiamento del calore*" e "*calore raggiante*" non sono scientificamente corretti e che essi devono essere impiegati con attenzione.

Il calore si comunica certamente da un corpo all'altro e questo fenomeno che chiamiamo irraggiamento, si produce in una regione compresa tra i due corpi. Non abbiamo il diritto, tuttavia, di parlare di questo fenomeno di irraggiamento come di un fenomeno calorico. Abbiamo definito il calore in quanto esiste nei corpi caldi, e abbiamo visto che il calore è sempre della stessa natura. Ma l'irraggiamento tra i corpi differisce dal calore, come abbiamo esposto:

- (1) non riscalda i corpi attraversati dai raggi;
- (2) si divide in parecchie specie.

Di conseguenza parliamo di irraggiamento in termini generali, e quando parliamo di calore raggiante, non pretendiamo di affermare l'esistenza di una nuova specie di calore, ma considerare l'irraggiamento nei suoi aspetti termici.

## SUI DIVERSI STATI FISICI DEI CORPI

Si è riconosciuto che i corpi, sotto l'azione di diverse forze si comportano in maniere differenti. Facciamo agire su un corpo una pressione per esempio mediante una vite a pressione, e supponiamo che il corpo possa deformarsi in tutte le altre direzioni. Costateremo, che, se il corpo è un pezzo di ferro, la pressione produce solo un piccolo effetto, a meno che essa non sia molto grande. Se il corpo è un pezzo di caucciù, si comprimerà nella direzione della sua lunghezza, e si dilaterà sui lati, per raggiungere poi una condizione di equilibrio, continuando a resistere alla pressione; ma se sostituiamo l'acqua al caucciù, non potremo eseguire l'esperienza, poiché l'acqua sfuggirà lateralmente, e le due facce dello strumento che servono ad esercitare la pressione si toccheranno senza esercitare alcuna pressione apprezzabile.

I corpi che possono resistere a una pressione longitudinale, per quanto piccola possa essere, senza essere trattiene da pressioni laterali, sono detti *corpi solidi*. Quelli che non soddisfano questa condizione sono detti *corpi fluidi*. Vedremo che in un fluido a riposo, le pressioni in un punto qualunque devono essere uguali in tutte le direzioni; questa pressione unica è detta *pressione del fluido*.

Vi sono due grandi categorie di fluidi: se poniamo dentro a un vaso una piccola quantità di fluido del primo tipo, come l'acqua, questo riempirà in parte il vaso, e la parte rimanente potrà essere vuota o contenere un fluido diverso. I fluidi che godono di questa proprietà sono detti *liquidi*. L'acqua è un liquido, e se mettiamo un poco d'acqua in una bottiglia, essa resterà sul fondo della stessa e sarà separata da una superficie dall'aria o dalla sostanza gassosa circostante.

Se, al contrario, il fluido che introduciamo nel vaso è del secondo tipo, per quanto piccola sia la porzione introdotta, essa si dilaterà e riempirà il vaso, almeno per tutta la parte che non è occupata da un liquido.

I fluidi che possiedono tale proprietà sono detti *gas*. L'aria è un gas, e se prima eliminiamo l'aria contenuta in un recipiente per introdurre poi la più piccola quantità d'aria possibile, quest'aria si dilaterà immediatamente ed eserciterà in tutti i punti una pressione sulle pareti, mentre un liquido si dilaterà solo per una frazione molto piccola del suo volume, al ridursi a zero della pressione. Alcuni liquidi possono resistere anche a una tensione idrostatica, o pressione negativa senza suddividersi.

I tre stati principali sotto i quali si osservano i corpi, sono, di conseguenza, lo stato solido, lo stato liquido e lo stato gassoso.

La maggior parte delle sostanze possono esistere in questi tre stati; l'acqua, per esempio, esiste sotto forma di ghiaccio, di acqua e di vapore. Un piccolo numero di corpi solidi, come il carbone, non sono ancora stati liquefatti; e un piccolo numero di gas, come l'ossigeno, l'idrogeno e l'azoto, non sono ancora stati liquefatti o

solidificati, ma questi sono dei casi eccezionali, derivanti dai limiti ristretti delle temperature e delle pressioni che possiamo realizzare nelle nostre esperienze.

Si può definire nel modo seguente lo stato fisico dei corpi. Prendiamo l'acqua a titolo di esempio familiare.

Esporrò, se necessario, i fenomeni diversi presentati da altri corpi.

Alla temperatura più bassa che è stata osservata per l'acqua, questa si presenta in forma solida, ed è detta ghiaccio.

Quando si scalda un corpo molto freddo o un corpo solido qualunque, a temperatura inferiore a quella della fusione, si osservano i seguenti fenomeni:

- (1) La temperatura si innalza
- (2) Generalmente il corpo si dilata, (la sola eccezione tra i corpi solidi, che sia a mia conoscenza, è l'idruro di argento che, secondo le esperienze di Fizeau, si contrae al crescere della temperatura);
- (3) La rigidità del corpo, cioè la sua resistenza alle deformazioni, in genere diminuisce. Questo fenomeno è più evidente in certi corpi che in altri. È molto evidente nel ferro, che scaldato, ma non fino alla temperatura di fusione, diviene meno duro, e si forgia facilmente. La consistenza del vetro, delle resine, dei lubrificanti e degli oli fritti, si modifica molto con la temperatura. D'altro canto si crede che il filo di acciaio sia meno flessibile a  $100^\circ$  che a  $0^\circ$ , e Joule e Thomson hanno mostrato che l'elasticità longitudinale del caucciù aumenta con la temperatura, entro certi limiti di temperatura. Quando il ghiaccio è sul punto di fondere, esso diviene morbido;
- (4) Un grande numero di corpi solidi manifesta costantemente il fenomeno di evaporazione, o di passaggio allo stato gassoso, da parte della loro superficie libera. La canfora, lo iodio, e il carbonato di ammoniaca ne sono esempi noti. Se questi corpi solidi non sono racchiusi in bottiglie tappate, essi scompaiono gradualmente per evaporazione, e il vapore che ne sfugge può essere riconosciuto dal suo odore o dalla sua azione chimica. Anche il ghiaccio, evapora continuamente alla sua superficie, e in un clima secco, durante i lunghi freddi, grandi blocchi di ghiaccio diminuiscono a poco a poco di volume fino a scomparire.

Vi sono altri corpi solidi che non sembrano perdere parte della loro materia, per evaporazione; almeno non ne possiamo constatare alcuna perdita. È probabile tuttavia che questi corpi solidi, che possono essere riconosciuti dal loro odore, evaporino con una lentezza estrema. Così il ferro e il rame hanno ciascuno un odore ben noto. Esso può tuttavia provenire da un'azione chimica alla superficie, azione che libera l'idrogeno, e qualche altro gas combinato con una quantità molto piccola del metallo.

## FUSIONE

Quando la temperatura di un corpo solido si innalza a un livello sufficiente, il corpo comincia a fondere e a divenire liquido. Supponiamo che una porzione molto piccola del corpo sia fusa, e che si cessi di fornire calore al corpo fino a che le temperature del solido restante e del liquido divengano uguali. Se si fornisce allora per un momento del calore, e si attende che si ristabilisca l'equilibrio di temperatura, vi sarà più materia liquida e meno materia solida; ma poiché il liquido e il solido sono alla stessa temperatura, questa sarà sempre la temperatura di fusione.

Così, se la massa parzialmente fusa è ben mescolata, in modo che le parti solide e liquide siano alla stessa temperatura, questa deve essere la temperatura di fusione del corpo, e non ci sarà ulteriore innalzamento della stessa anche con l'aggiunta di calore fino a che tutto il solido sia convertito in liquido.

Il calore necessario a fondere una certa quantità di un solido, al punto di fusione, in un liquido alla stessa temperatura, è detto il *calore latente di fusione*.

Esso è detto calore *latente*, perché ceduto al corpo non innalza la sua temperatura, né lo riscalda.

I fisici, di conseguenza, che pretendono che il calore sia una sostanza, suppongono che esista nel fluido ma in forma dissimulata, o allo stato latente, e lo distinguono così dal calore, che applicato a un corpo, lo rende più caldo, o eleva la sua temperatura. Questo era detto calore sensibile. Si diceva quindi che un corpo possedeva tanto calore. Parte di questo calore era detto calore sensibile, e gli si attribuiva come effetto prodotto la temperatura del corpo. L'altra parte era detta calore latente e gli si attribuiva come effetto la forma liquida o gassosa del corpo.

Il fatto che una certa quantità di calore debba essere applicata a un chilogrammo di ghiaccio per convertirlo in acqua è tutto ciò che noi possiamo affermare in questo trattato quando parliamo di questa quantità di calore come calore latente di fusione di un chilogrammo di acqua.

Non affermiamo nulla per quanto riguarda lo stato sotto il quale il calore esiste nell'acqua.

Non affermiamo neppure che il calore trasferito al ghiaccio esista ancora in quanto calore.

Oltre al cambiamento dallo stato solido allo stato liquido vi è in genere, nel fenomeno della fusione, un cambiamento di volume. L'acqua proveniente dal ghiaccio ha un volume più piccolo del ghiaccio, come si vede dal ghiaccio galleggiante sull'acqua; via via che la fusione si opera, di conseguenza, il volume totale del ghiaccio e dell'acqua diminuisce. D'altro canto molte sostanze si dilatano per fusione, e le parti solide si immergono nel fluido. In questo caso, durante la fusione della massa, aumenta il volume.

Il professor J. Thomson ha mostrato, in base ai principi della teoria dinamica del calore, che se si esercita una pressione su un miscuglio di acqua e ghiaccio, non solo l'acqua e il ghiaccio si comprimeranno ma nel medesimo tempo una parte del ghiaccio fonderà, di modo che la compressione totale risulterà aumentata dalla contrazione di volume dovuta alla fusione. Il calore richiesto per fondere questo ghiaccio sarà preso in prestito dal resto della massa e la temperatura complessiva diminuirà.

Così il punto di fusione è abbassato dalla pressione, nel caso del ghiaccio.

Questa deduzione teorica è stata verificata sperimentalmente da Sir W. Thomson.

Se la sostanza è tra quelle che si dilatano per fusione, l'effetto della pressione sarà di solidificare qualche parte del miscuglio, e di innalzare la temperatura di fusione. La maggior parte delle sostanze di cui è composta la crosta terrestre si dilatano per fusione.

Il loro punto di fusione si innalzerà pertanto sotto una grande pressione. Se la terra si trovava interamente allo stato di fusione, quando le parti esterne cominciarono a solidificarsi, queste avrebbero dovuto sprofondare nella massa fusa, e giunte a una certa profondità, restare solide sotto una pressione enorme, anche a una temperatura ben al di sopra del punto di fusione della roccia stessa alla superficie. Da ciò non segue che nell'interno della terra, la materia sia allo stato liquido, anche se la temperatura è ben superiore a quella della fusione della roccia nelle nostre fornaci.

Sir W. Thomson ha mostrato che se la terra, nel suo insieme, non era più rigida di una sfera di vetro di uguale grandezza, l'attrazione della luna e del sole sarebbe stata sufficiente per modificarne la forma e generare maree alla superficie, facendo elevare e abbassare come il mare la crosta solida, anche se a un livello minore. È vero che questo movimento sarebbe così dolce e regolare che non potremmo constatarlo direttamente, ma il suo effetto sarebbe di diminuire l'altezza apparente delle maree dell'Oceano in modo da renderle più piccole di quelle che sono attualmente.

Risulterà da ciò che conosciamo dell'Oceano, che la terra, nel suo complesso, è più rigida del vetro e, di conseguenza, che non possono esistere all'interno parti molto grandi allo stato liquido. L'effetto della pressione sul punto di fusione dei corpi ci offre la possibilità di conciliare questa conclusione con l'aumento della temperatura che si constata tanto più si discende nella crosta terrestre, e le deduzioni relative alla temperatura interna sono basate su questo fatto, facendo intervenire anche la teoria della conduzione del calore.

## EFFETTO DEL CALORE SUI LIQUIDI

Quando il calore è ceduto a un liquido, i suoi effetti sono i seguenti:

- (1) Il liquido si scalda. La quantità di calore necessaria per innalzare il liquido di un grado, è in genere più grande di quella necessaria per elevare di un grado la stessa sostanza allo stato solido. In generale serve, per elevare la temperatura di un liquido di un grado, più calore ad un'alta che a una bassa temperatura;
- (2) Il volume si modifica. La maggior parte dei liquidi si dilata con l'aumentare della temperatura, ma l'acqua si contrae tra  $0^\circ$  a  $4^\circ$ ; poi si dilata, dapprima lentamente, e poi più rapidamente;
- (3) Lo stato fisico cambia. I liquidi come l'olio, il catrame, le cui deformazioni si manifestano lentamente, sono detti vischiosi. Quando sono scaldati, la loro viscosità in genere diminuisce ed essi divengono più scorrevoli. Lo stesso avviene con l'acqua, così come risulta dalle esperienze di M. O. E. Meyer. Quando si scalda lo zolfo, alla fusione subisce parecchi cambiamenti significativi al crescere della temperatura; dapprima scorrevole, all'inizio della fusione, diviene particolarmente vischioso ad una temperatura più alta, ridiventando poi scorrevole quando viene ulteriormente riscaldato;
- (4) Il liquido o il solido si converte in gas. Quando un liquido o un corpo solido è posto in un recipiente, di cui una parte è vuota, esso perde una sua parte sotto forma di gas. Questo fenomeno è detto evaporazione e il gas prodotto è detto comunemente il vapore della sostanza solida o liquida. Il fenomeno di evaporazione continua fino a che la densità del vapore nel recipiente ha raggiunto un valore che dipende solo dalla temperatura.

Se in un modo qualunque, per esempio con il movimento di un pistone, si aumenta il volume del recipiente, si formeranno allora nuove quantità di vapore, fino a che la densità sia la stessa di prima. Se si spinge in basso il pistone, diminuendo così il volume del recipiente, una parte del vapore si condenserà, ma la densità di calore restante non cambierà.

Se il vuoto del recipiente, invece di contenere solo il vapore del liquido, contiene una quantità qualunque di aria o di altro gas che non agisce chimicamente sul liquido, si formerà esattamente la stessa quantità di vapore, ma il tempo necessario al vapore per raggiungere le parti più lontane del recipiente sarà maggiore, poiché il vapore dovrà diffondersi attraverso l'aria mediante filtrazione.

Queste leggi dell'evaporazione sono state scoperte da Dalton. La trasformazione del liquido in vapore richiede una quantità di *calore latente* che è in genere molto maggiore del calore latente di fusione della stessa sostanza.

In tutti i corpi, la densità, la pressione e la temperatura sono legate di modo che se due sono note, la terza risulta determinata. Nel caso di vapori a contatto con i loro liquidi o solidi, vi è per ogni temperatura

una densità massima; è la densità maggiore che il vapore possa avere a questa temperatura senza condensarsi assumendo la forma solida o liquida.

Ne segue che per ogni temperatura vi è anche una pressione massima tra quelle che il vapore non può superare.

Un vapore che ha densità e pressione massime corrispondenti alla sua temperatura è detto vapore *saturo*. Esso si trova allora esattamente al punto di condensazione, e il più piccolo aumento di pressione o la più piccola diminuzione di temperatura ha come effetto la condensazione di una parte del vapore. Il professor Rankine limita l'impiego della parola vapore senza qualificativo al caso di un vapore saturo, e quando il vapore non è al punto di condensazione, si chiama vapore surriscaldato o semplicemente gas.

## EBOLLIZIONE

Quando un liquido, contenuto in un recipiente aperto, è scaldato a una temperatura tale che la pressione del suo vapore a questa temperatura è maggiore della pressione idrostatica in un punto, il liquido comincia a vaporizzare in questo punto, e si forma una bolla di vapore. Questo fenomeno di formazione di bolle di vapore all'interno del liquido è detto ebollizione.

Quando l'acqua è scaldata con il procedimento consueto, facendo agire il calore sul fondo del recipiente, lo strato inferiore dell'acqua si scalda per primo e dilatandosi diviene più leggero dell'acqua fredda che sta al di sopra; essa si sposta gradualmente verso l'alto, e si forma una circolazione lenta e regolare e tutta l'acqua del recipiente si scalda poco a poco; ma lo strato inferiore resta sempre il più caldo. Siccome la temperatura aumenta, l'aria che si trova in genere nell'acqua ordinaria, è espulsa e sale verso l'alto senza rumore in piccole bolle. Infine l'acqua a contatto con il metallo scaldato diviene così calda che, malgrado la pressione dell'atmosfera sulla superficie dell'acqua, malgrado la pressione aggiuntiva dovuta all'acqua stessa e malgrado la sua coesione, una parte dell'acqua, nel fondo del recipiente, si trasforma in vapore, formando una bolla aderente alla parete. Appena la bolla è formata, l'evaporazione si manifesta tutto attorno a questa bolla, così bene che essa si accresce e si separa dalla parete. Se la parte superiore dell'acqua dove la bolla si è spostata ha una temperatura inferiore a quella di ebollizione, la bolla si condensa con un rumore particolare. Ma il movimento delle bolle agita l'acqua molto più energicamente della semplice dilatazione del liquido; l'acqua si scalda rapidamente in tutti i suoi punti e raggiunge lo stato di ebollizione. Allora le bolle si accrescono rapidamente spostandosi verso l'alto e scoppiano nell'aria, spargendo l'acqua, e dando origine al suono ben noto più dolce e continuo che accompagna l'ebollizione.

Il vapore, quando sfugge attraverso le bolle è un gas invisibile, ma venendo a contatto con l'aria fredda, si raffredda al di sotto del suo punto di condensazione, e una parte passa allo stato di nube, consistente in piccole gocce d'acqua che fluttuano nell'aria. Questa nebbia si disperde e si mescola con l'aria secca, diminuendo la quantità di acqua per centimetro cubo all'aumentare del volume di una parte qualunque di nuvola. Le piccole gocce d'acqua cominciano ad evaporare di modo che vi è molto spazio perché il vapore possa formarsi alla temperatura dell'atmosfera, ed è così che la nube svanisce nell'aria.

La temperatura alla quale l'acqua deve essere innalzata per dare origine al fenomeno dell'ebollizione dipende in primo luogo dalla pressione dell'atmosfera, per cui più la pressione è grande, più la temperatura di ebollizione è alta. Ma questa temperatura è maggiore di quella alla quale la pressione del vapore eguaglia quella dell'atmosfera; per formare le bolle, la pressione del vapore deve vincere non solo la pressione dell'atmosfera e quella dovuta all'altezza dell'acqua, ma anche la coesione tra le diverse parti dell'acqua.

Gli effetti di questa coesione rappresentano la resistenza delle bolle e delle gocce d'acqua. Così è possibile scaldare l'acqua a  $10^\circ$  al di sopra del suo punto di ebollizione senza produrre ebollizione, ma se è gettata nell'acqua una piccola quantità di limatura metallica, essa intrappola un poco d'aria nei suoi spazi vuoti; il fenomeno dell'evaporazione si produrrà allora, alla superficie di separazione tra l'aria e l'acqua, così rapidamente che ne risulterà una ebollizione violenta equivalente quasi a un'esplosione.

Se una corrente di vapore proveniente da una caldaia passa in un recipiente riempito con acqua fredda, il vapore si condensa con un rumore acuto e vibrante, già indicato, e l'acqua si scalda rapidamente. Quando l'acqua ha raggiunto una temperatura sufficiente, il vapore non si condensa più, ma sfugge sotto forma di bolle; vi è ebollizione.

Come esempio di un altro tipo, supponiamo che l'acqua non sia pura, ma che contenga qualche sale, come quello comune, il solfato di sodio, o un'altra sostanza avente una tendenza a combinarsi con l'acqua ma che si separa necessariamente dopo l'evaporazione. Per portare allo stato di ebollizione l'acqua contenente in soluzione una tale sostanza, bisogna portarla a una temperatura più elevata di quella di ebollizione dell'acqua pura. D'altro canto, l'acqua contenente aria o anidride carbonica entrerà in ebollizione, finché il gas ne verrà scacciato, a una temperatura più bassa di quella dell'acqua pura.

Se del vapore a  $100^\circ$  attraversa un recipiente contenente una soluzione concentrata di uno dei sali che abbiamo citato come aventi una tendenza a combinarsi con l'acqua, la condensazione del vapore sarà favorita da questa circostanza, e continuerà anche dopo che la soluzione sarà stata scaldata ben al di sopra del punto ordinario di ebollizione.

Così, facendo passare del vapore a  $100^\circ$  in una soluzione concentrata di sodio azotato, M. Peter Spence ha portato fino a  $121,1^\circ$  la temperatura di questa soluzione.

Se l'acqua a una temperatura inferiore a  $100^\circ$ , è posta in un recipiente e, per mezzo di una macchina pneumatica, si riduce la pressione dell'aria sulla superficie dell'acqua, si ha evaporazione, e la superficie dell'acqua diviene più fredda del liquido restante. Se continuiamo a fare il vuoto, la pressione si riduce a quella del vapore corrispondente alla temperatura dell'interno della massa dell'acqua. L'acqua comincia allora a bollire, proprio nel modo consueto, e durante l'ebollizione la temperatura scende rapidamente, causa l'assorbimento del calore nel fenomeno di evaporazione.

Si può eseguire questa esperienza, senza l'aiuto della macchina pneumatica, nel modo seguente:

Fate bollire l'acqua in una boccetta con l'aiuto di una lampada a gas, o ad alcool, e mentre è in ebollizione, tappate velocemente e con forza la boccetta e allontanatela dalla fiamma. L'ebollizione cesserà mediamente, ma se buttate un poco di acqua fredda sulla boccetta, una parte del vapore, nella zona superiore, si condenserà, la pressione della parte restante diminuirà e l'acqua entrerà di nuovo in ebollizione. L'esperienza è ancora più sorprendente se si immerge la boccetta interamente nell'acqua fredda; il vapore si condenserà come prima, ma, benché raffreddato più rapidamente da questo procedimento, il liquido trattiene il suo calore più a lungo del vapore, e continua a bollire per un poco di tempo.

### STATO GASSOSO

La proprietà distintiva dei gas è la loro capacità di espansione indefinita. Quando la pressione diminuisce, il volume del gas aumenta, e inoltre, prima che la pressione venga ridotta a zero, il volume del gas può divenire più grande di quello di un recipiente qualunque, per quanto grande sia.

È la proprietà senza la quale un corpo non può essere chiamato gas, ma si è constatato, inoltre, che i gas come li conosciamo, soddisfano più o meno esattamente a leggi numeriche comunemente designate sotto il nome di *Leggi dei gas*.

### LEGGE DI BOYLE

La prima di queste leggi esprime la relazione tra la pressione e la densità di un gas, a temperatura costante; questa legge si esprime di solito nella forma seguente: *Il volume di una massa gassosa varia in proporzione inversa alla pressione*.

Questa legge è stata scoperta da Robert Boyle che l'ha fatta conoscere nel 1662 in un'appendice ai suoi *"New Experiments Physicomachanical, ecc, touching the Spring of the Air"*<sup>1</sup>.

Mariotte, verso il 1676, nel suo trattato *"Sulla natura dell'aria"* enunciò la stessa legge, e la verificò brillantemente. Essa è in genere menzionata, sul continente, sotto il nome di legge di Mariotte.

Questa legge può anche essere formulata così: *La pressione di un gas è proporzionale alla sua densità*.

Il professor Rankine ha proposto un altro enunciato che chiarisce la legge.

Se prendiamo un recipiente chiuso e vuoto, e se vi introduciamo un grammo d'aria, questa eserciterà, come sappiamo, una certa pressione per centimetro quadrato sulle pareti del recipiente. Se ora introduciamo un secondo grammo d'aria, questa seconda massa eserciterà, sulle pareti del recipiente, *esattamente la stessa pressione che avrebbe esercitato se la prima massa non fosse stato introdotta*, per cui la pressione risulterà raddoppiata. Così possiamo stabilire, come proprietà di un gas perfetto, che una porzione qualunque di gas esercita contro le pareti di un recipiente la stessa pressione come se le altre porzioni del gas non esistessero. Dalton ha esteso questa legge ai miscugli di gas di natura differente<sup>2</sup>.

Vedremo che, se le diverse parti della stessa massa gassosa sono introdotte insieme in un recipiente, la pressione su una parte qualunque delle pareti del recipiente è la somma delle pressioni che ogni porzione eserciterebbe da sola.

La legge di Dalton afferma che lo stesso fatto è vero per porzioni di gas diverse, introdotte nello stesso recipiente, e che la pressione del miscuglio è la somma delle pressioni dovute alle diverse masse gassose, supposte introdotte isolatamente nel recipiente e portate alla stessa temperatura.

Questa legge di Dalton è enunciata a volte come se porzioni di gas di differente natura si comportassero tra loro in modo diverso da quello che si ha quando gas di natura differente sono poste nello stesso recipiente, dove ognuna agisce come se le altre fossero annullate.

Questa proposizione, ben compresa, è esatta, ma essa sembra dare l'impressione che se i gas fossero stati della stessa natura, allora sarebbe applicabile qualche altra legge, mentre non vi è alcuna differenza tra i due casi.

Un'altra legge stabilita da Dalton ha riguardato la densità massima di un vapore a contatto con il suo liquido: questa densità non è modificata dalla presenza di altri gas. M. Regnault ha mostrato tuttavia che quando il

<sup>1</sup>Nuove esperienze fisico-meccaniche, ecc, relative all'elasticità dell'aria.

<sup>2</sup>Si può confrontare il principio di Dalton alla legge sull'indipendenza degli effetti delle forze, in meccanica. Ogni massa gassosa esercita una pressione indipendente dalla pressione esercitata dalle altre masse. Traduttore

vapore della sostanza considerata tende a combinarsi con il gas, la densità massima che può raggiungere il vapore aumenta un poco.

Prima di Dalton, si supponeva che la causa dell'evaporazione fosse la tendenza dell'acqua a combinarsi con l'aria, e che l'acqua fosse disciolta nell'aria, così come il sale lo è nell'acqua.

Dalton mostrò che il vapore dell'acqua è un gas, che, proprio alla superficie dell'acqua, possiede una certa densità massima, e che si diffonde gradualmente nello spazio circostante, contenente oppure no aria, fino a che, se lo spazio è limitato, la densità del vapore raggiunge un massimo in tutti i punti, o se lo spazio è sufficientemente esteso, fino a che l'acqua è completamente evaporata.

La presenza dell'aria è così poco essenziale in questo fenomeno, che, più ve ne è, meno l'evaporazione è rapida, poiché bisogna che il vapore penetri nell'aria per diffusione.

Il fenomeno scoperto da Regnault che la densità del vapore è debolmente aumentata dalla presenza di un gas che ha una tendenza a combinarsi con l'acqua, è il solo esempio al quale si possa applicare, in qualche misura, l'antica teoria fondata sulla scioglimento di un liquido in un gas.

Alcuni dei gas che conosciamo non soddisfano esattamente la legge di Boyle. Questa legge è quasi esatta, per quanto riguarda i gas difficili da liquefare; per ciò che concerne gli altri gas essa è quasi esatta quando la temperatura è di molto superiore al punto di condensazione.

Quando un gas è vicino al suo punto di condensazione, la densità aumenta più rapidamente della pressione. Quando il gas è proprio al punto di condensazione, il più piccolo aumento della pressione comporta la condensazione totale. In forma liquida, la densità cresce molto lentamente con la pressione.

### LEGGE DI CHARLES

La seconda legge relativa al gas è stata scoperta da Charles<sup>3</sup>, ma essa è più generalmente nota sotto il nome di Gay-Lussac o di Dalton<sup>4</sup>.

La si può enunciare così:

*Il volume del gas a pressione costante aumenta, quando la temperatura si innalza dal punto di congelamento dell'acqua al punto di ebollizione, nella stessa proporzione, qualunque sia la natura del gas.*

Le esperienze minuziose di M. Regnault, di M. Rudberg, del Professor B. Stewart e di altri hanno mostrato che il volume dell'aria, a pressione costante, aumenta da 1 a 1.3665 tra 0° e 100°. Così 30  $cm^3$  di aria a 0° occuperanno un volume di 41  $cm^3$  100°.

Se ammettiamo l'esattezza della legge di Boyle a tutte le temperature, e se la legge di Charles è riconosciuta vera per una particolare pressione, ossia per la pressione atmosferica, è facile mostrare che essa deve valere per tutte le altre pressioni. Se  $v$  è il volume e  $p$  la pressione,  $vp$  sarà il prodotto dei valori numerici del volume e della pressione, e la legge di Boyle stabilisce che questo prodotto è costante, a temperatura costante. Se poi sappiamo che, quando  $p$  ha un valore dato,  $v$  aumenta da 1 a 1,3665 quando la temperatura si innalza da 0° a 100°, ne concludiamo che il prodotto  $vp$  aumenterà nella stessa proporzione, con questa pressione particolare. Ma questo prodotto, secondo la legge di Boyle, non dipende dalla pressione, e resta invariato per tutte le pressioni, a temperatura costante. Di conseguenza, qualunque sia la pressione, il prodotto  $vp$  aumenterà nella stessa proporzione di 1 a 1,3665 quando la temperatura passa da 0° a 100°.

La legge dell'uguaglianza della dilatazione dei gas che era stata stabilita all'inizio per la variazione da 0° a 100°, è stata riconosciuta vera per tutti gli altri intervalli di temperatura che sono stati sperimentati.

Ne risulta che i gas si distinguono dagli altri stati della materia, non solo per la loro capacità di espansione indefinita, cioè per la loro proprietà di riempire un recipiente per quanto grande sia, e per l'importanza degli effetti di dilatazione sotto l'azione del calore, ma anche per l'uniformità e la semplicità delle leggi che regolano questi cambiamenti. Nei solidi e nei liquidi, il cambiamento di volume, dovuto alla variazione di pressione o di temperatura, è diverso per ogni sostanza. D'altro lato, se prendiamo volumi uguali di due gas qualunque, misurati alla stessa pressione e alla stessa temperatura, i volumi di questi due gas resteranno uguali se li portiamo entrambi a una temperatura e a una pressione qualunque, e ciò sebbene differiscano per natura chimica e densità, purchè si comportino entrambi come gas perfetti.

È solo una delle numerose proprietà fisiche significative che provano che lo stato gassoso della materia possiede proprietà meno complicate da descrivere.

Nella nostra esposizione delle proprietà fisiche che hanno un legame col calore, abbiamo cominciato con lo studiare i corpi solidi in quanto li si poteva trattare più facilmente, poi siamo passati ai liquidi, corpi che possiamo racchiudere in recipienti aperti, e abbiamo infine affrontato i gas, corpi che sfuggono dai recipienti aperti e che sono generalmente invisibili. È l'ordine più naturale per un primo studio di questi diversi stati. Ma dal momento che abbiamo reso familiari i loro comportamenti più caratteristici, il percorso più logico, in uno

<sup>3</sup>Professore di fisica al Conservatorio delle Arti e Mestieri di Parigi. Nato nel 1746 e morto nel 1823, celebre per aver, per primo, impiegato l'idrogeno per gonfiare i palloni.

<sup>4</sup>Dalton, nel 1801, fu il primo a far conoscere questa legge. Gay-Lussac la fece conoscere nel 1802, indipendentemente da Dalton. In sua memoria, tuttavia, stabilì che il cittadino Charles aveva sottolineato, quindici anni prima della data della sua memoria, l'uguaglianza della dilatazione dei principali gas; ma che, siccome Charles non pubblicò mai i suoi risultati, ne venne a conoscenza semplicemente per caso.

studio scientifico, consiste nel seguire l'ordine inverso e cominciare con i gas a causa della maggiore semplicità delle loro leggi per passare poi ai liquidi le cui leggi, più complesse, sono conosciute in modo molto più impreciso, e per concludere infine con il poco che è stato, fino ad ora, scoperto in merito alla struttura dei solidi.

## TERMOMETRIA, O MISURA DELLA TEMPERATURA

**Definizione di temperatura.** - *La temperatura di un corpo è il suo stato termico, dal punto di vista della sua capacità di trasferire calore agli altri corpi.*

**Definizione di una temperatura maggiore o minore.** - *Quando due corpi sono posti in comunicazione termica, se uno dei due perde calore, e se l'altro lo guadagna, il corpo che cede calore è detto avere una temperatura maggiore di quella del corpo che riceve il calore.*

**COROLLARIO.** *Quando due corpi sono posti in comunicazione termica, se n'È l'uno, n'È l'altro perdono o acquistano calore, si dice che i due corpi hanno temperature uguali o la stessa temperatura. I due corpi sono allora detti in equilibrio termico.*

Abbiamo così un mezzo per confrontare la temperatura di due corpi qualunque, e di riconoscere il corpo con temperatura più alta, modalità che è indipendente dalla natura dei corpi analizzati. Ma non abbiamo alcun modo per stimare numericamente la differenza tra le due temperature, e non siamo in grado di affermare che una certa temperatura è esattamente la media tra due altre temperature.

**Legge delle temperature uguali.** - I corpi le cui temperature sono uguali a quelle di uno stesso corpo hanno esse stesse temperature uguali. Questa legge non è una verità banale, ma esprime il fatto che, se una barra di ferro immersa in acqua è in equilibrio termico con l'acqua, e se la stessa barra immersa nell'olio, si trova in equilibrio termico con l'olio, l'acqua e l'olio posti in uno stesso recipiente, saranno in equilibrio termico, e lo stesso fatto sarà vero per altre tre sostanze qualunque.

Questa legge esprime, di conseguenza, molto più dell'assioma di Euclide «*Le cose che sono uguali alla stessa cosa sono uguali tra loro*»; ed è alla base della termometria. Se prendiamo un termometro uguale a quello che abbiamo già descritto, e lo mettiamo a contatto diretto con corpi differenti, immergendolo nei liquidi, o introducendolo in fori fatti nei corpi solidi, troviamo che il mercurio del tubo si innalza o si abbassa fino a che non ha raggiunto un certo punto, dopo di che rimane stazionario. Sappiamo allora che il termometro non è n'È più caldo n'È più freddo del corpo ma che è in equilibrio termico con lo stesso.

Ne segue che, per la legge delle temperature uguali, la temperatura del corpo è la stessa di quella del termometro, e la temperatura del termometro è rilevabile dall'altezza raggiunta dal mercurio nel tubo.

Di conseguenza, ciò che si chiama lettura del termometro, cioè il numero di gradi indicati dalla sommità della colonna di mercurio, ci fa conoscere la temperatura dei corpi circostanti come pure quella del mercurio del termometro. Si può impiegare in questo modo il termometro per confrontare la temperatura di due corpi qualunque, nello stesso momento, o in momenti diversi, e si può verificare se la temperatura di uno dei due è maggiore o minore di quella dell'altro. Possiamo pure confrontare la temperatura dell'aria in diversi giorni; possiamo verificare se l'acqua bolle a una temperatura più bassa in vetta a una montagna rispetto alla riva del mare, e se il ghiaccio fonde alla stessa temperatura in tutte le parti del mondo.

Per questo scopo, sarebbe necessario portare il termometro in diversi luoghi, e conservarlo con grande cura perché in caso di rottura e di costruzione di uno nuovo, non saremmo certi che la stessa temperatura corrisponderebbe alla stessa lettura nei due termometri.

Così le osservazioni di temperature fatte durante sedici anni da Rinieri<sup>1</sup> a Firenze perderebbero il loro valore scientifico dopo la soppressione dell'*Accademia del Cimento* e la distruzione presunta dei termometri con i quali furono fatte le osservazioni. Ma quando Antinori, nel 1829 riscoprì un certo numero di questi termometri impiegati nelle antiche osservazioni, Libri<sup>2</sup> fu anch'egli in grado di confrontarle con quelle della scala Réaumur, e di mostrare così che il clima di Firenze non si è sensibilmente raffreddato a causa del disboscamento degli Appennini.

Nella costruzione di campioni per la misura di quantità di natura qualunque, è preferibile risparmiarsi il modo di confrontare i campioni insieme, sia direttamente, sia tramite qualche oggetto o fenomeno naturale, facilmente accessibile o realizzabile, e non soggetto a variazioni. Questi due metodi sono applicati nella preparazione dei termometri.

Abbiamo già richiamato l'attenzione su due fenomeni naturali che si verificano a temperature definite: la fusione del ghiaccio, e l'ebollizione dell'acqua. Il vantaggio di impiegare queste due temperature per determinare

<sup>1</sup>Allievo di Galilei; morì nel 1647

<sup>2</sup>Annali di Chimica e Fisica, XLV, 1838

due punti sulla scala del termometro è stato segnalato da sir Isaac Newton (*Scala Graduum Caloris, Philosoph. Trans. 1704*).

Il primo di questi punti di riferimento è comunemente detto il punto di congelamento. Per determinarlo, si pone il termometro in un recipiente riempito di ghiaccio pestato o di neve completamente impregnata di acqua. Se la temperatura atmosferica è al di sopra del punto di congelamento, la fusione del ghiaccio assicurerà la presenza dell'acqua nel recipiente. Fintanto che ogni parte del recipiente contiene un miscuglio di acqua e ghiaccio, la temperatura è uniforme, poiché se il calore penetra all'interno della massa, esso non può che fondere una parte di ghiaccio, e se il calore se ne esce, una parte dell'acqua si congelerà, ma la mescolanza non può divenire né più calda né più fredda, finché tutto il ghiaccio sia fuso, o tutta l'acqua congelata.

Il termometro è completamente immerso nel miscuglio di acqua e ghiaccio per un periodo sufficiente perché il mercurio possa raggiungere il suo punto stazionario. La posizione della sommità della colonna di mercurio viene allora segnata con un tratto sul tubo di vetro. Chiameremo questa tacca punto di congelamento. Lo si può, in questo modo, determinare con una grande precisione, poiché, come vedremo poi, la temperatura del ghiaccio fondente è quasi la stessa per diverse pressioni.



FIGURA 2.0.1.

fig. 2

L'altro punto di riferimento è detto il punto di ebollizione. la temperatura alla quale l'acqua bolle dipende dalla pressione atmosferica. Più la pressione dell'aria sulla superficie dell'acqua è grande, più la temperatura di ebollizione è elevata.

Per determinare il punto di ebollizione il gambo del termometro è introdotto attraverso una piccola apertura, praticata nel coperchio di un vaso recipiente. Nella parte inferiore di questo recipiente si trova dell'acqua che si fa bollire a fuoco vivo, e il cui vapore riempie il resto del recipiente. È nel vapore che viene immerso il termometro. Quando ha acquisito la temperatura del flusso di vapore, il gambo viene sollevato un poco verso l'esterno fino a che la sommità della colonna di mercurio diviene visibile. Si fa allora un segno sul vetro per indicare il punto di ebollizione.

Nelle determinazioni accurate del punto di ebollizione, il termometro non deve mai immergersi nell'acqua bollente, poiché Gay-Lussac ha trovato che la temperatura dell'acqua non è sempre la stessa, e che essa bolle a diverse temperature secondo la natura del recipiente. Ma Rudberg ha mostrato che la temperatura del vapore che sfugge dall'acqua bollente è la stessa per ogni tipo di recipiente, e dipende solo dalla pressione alla superficie dell'acqua. Ecco perché il termometro non è immerso nell'acqua, ma sospeso nel vapore che si libera.

Per essere sicuri che la temperatura del vapore sia la stessa sia quando raggiunge il termometro sia quando fuoriesce dall'acqua bollente, si fa in modo che le pareti del recipiente siano protette da quella che è detta camicia di vapore.

Un flusso di vapore contorna allora l'esterno di queste pareti che sono così portate alla stessa temperatura del vapore stesso; in questo modo il vapore non può raffreddarsi durante il suo spostamento dall'acqua bollente fino al termometro.

Prendiamo, per esempio, un grande recipiente purché stretto, come una caffettiera, e poniamolo all'interno di un altro recipiente più grande e capovolto, avendo cura di lasciare un passaggio sufficiente al vapore che fuoriesce. Se facciamo bollire una piccola quantità di acqua nella caffettiera, un termometro posto nel vapore al

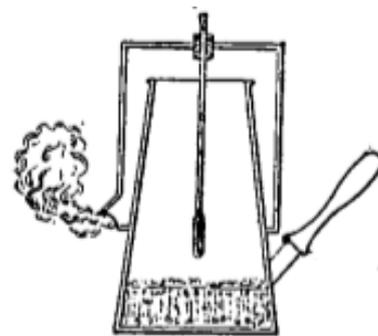


fig. 3

FIGURA 2.0.2.

di sopra sarà portato alla temperatura esatta del punto di ebollizione dell'acqua corrispondente all'altezza del barometro in quel momento.

Per segnare il livello del mercurio nel tubo, senza raffreddare il termometro, bisogna farlo scivolare attraverso un tappo di sughero o di caucciù, fino a che si possa vedere la sommità della colonna di mercurio. Si traccia allora un segno per marcare il punto di ebollizione.

Questa esperienza, che consiste nell'esporre un termometro al vapore d'acqua bollente è importante, poiché non solo fornisce un mezzo per graduare i termometri, e di verificarli quando sono stati graduati ma anche perché ci permette di determinare la pressione dell'aria per l'acqua bollente, quando non possiamo misurarla con lo strumento apposito, il barometro. La temperatura alla quale l'acqua bolle dipende, in effetti, dalla pressione dell'aria.

Abbiamo ora ottenuto due punti di riferimento, marcando con dei tratti sul tubo del termometro il punto di congelamento e il punto di ebollizione. Supporremo, per ora, che quando il punto di ebollizione è stato segnato, il barometro indicava la pressione normale di 760 *mm* di mercurio, a 0° al livello del mare. In questo caso il punto di ebollizione è il reale punto di riferimento; negli altri casi deve essere corretto.

Il nostro termometro sarà allora, a queste due temperature, in accordo con un termometro qualunque ma opportunamente costruito.

Al fine di poter misurare altre temperature, dobbiamo costruire una scala, cioè tracciare una serie di tratti, sia sul tubo stesso, sia su una parte opportuna dell'apparecchio, vicina e ben solidale al tubo.

Per questo scopo, dopo aver scelto i valori che attribuiremo ai punti di congelamento ed ebollizione, divideremo lo spazio tra questi punti in altrettante parti uguali tra loro e continueremo la serie delle suddivisioni uguali, verso l'alto e il basso della scala, per l'intera estensione del tubo del termometro.

Vi sono tre modi di solito differenti si stabilire la graduazione della temperatura, e siccome troviamo spesso temperature indicate con graduazioni diverse rispetto a quella che adottiamo, è necessario conoscere i principi che servono da base a queste graduazioni<sup>3</sup>.

La scala centigrada è stata introdotta da Celsius<sup>4</sup>. In essa, il punto di congelamento è indicato con zero, e detto 0°.

Il punto di ebollizione è indicato con 100°.

Lo spazio compreso tra i due punti di riferimento è suddiviso in 100 parti uguali dette *grado*. Tutte le temperature sono pertanto contate in gradi a partire dal punto di congelamento.

La semplicità evidente di questa modalità ne ha determinato l'adozione, soprattutto sul continente, da parte degli scienziati, contemporaneamente al sistema metrico francese. È vero che il vantaggio del sistema decimale non è così grande per quanto riguarda la misura delle temperature rispetto agli altri casi; permette soltanto di rappresentare facilmente le temperature dei punti di congelamento ed ebollizione, ma la scala non è particolarmente fitta per l'uso ordinario, e per le misure esatte, i gradi possono essere essere suddivisi in decimi e centesimi.

Le altre due scale portano il nome di coloro che le hanno introdotte.

Fahrenheit, di Danzica, per primo, costruì verso il 1744, termometri confrontabili tra loro. Nella scala Fahrenheit, il punto di congelamento è indicato con 32° e il punto di ebollizione con 212°; lo spazio tra questi due punti è suddiviso in 180 parti uguali, e la scala si estende oltre i punti di riferimento. Il punto posto a 32° al di sotto del punto di congelamento è detto lo zero, o 0° e le temperature inferiori a quelle sono indicate dal numero di gradi al di sotto di 0°.

<sup>3</sup>Nel corso dell'opera, tutte le temperature sono indicate in gradi centigradi. Traduttore

<sup>4</sup>Professore di astronomia presso l'università di Uppsala.

Questa scala è in genere impiegata nei centri di lingua inglese per i bisogni della vita ordinaria, e anche per quelli scientifici, benché la scala centigrada sia impiegata ora da coloro che desiderano che i risultati dei loro studi si diffondano con facilità all'estero.

I soli vantaggi che si possono attribuire alla scala di Fahrenheit, oltre la sua priorità e il suo utilizzo attuale da parte di tanti nostri compatrioti, consistono nel fatto che il mercurio si dilata quasi esattamente di  $1/10000$  del suo volume a  $142^\circ$  Fahrenheit, per ogni grado della scala Fahrenheit, e che la temperatura più bassa che possiamo ottenere dal miscuglio di neve e sale è vicina alla zero della scala.

Per confrontare le temperature in gradi Fahrenheit, con quelle in gradi centigradi, dobbiamo ricordare che  $0^\circ$  centigradi corrispondono a  $32^\circ$  Fahrenheit, e che  $4^\circ$  centigradi sono uguali a  $9^\circ$  Fahrenheit.

La terza scala termometrica è quella di Réaumur. In questa scala, il punto di congelamento è indicato con  $0^\circ$ , e il punto di ebollizione con  $80^\circ$ . Non saprei i vantaggi di questa scala. Se ne fa uso, fino a un certo punto, sul continente europeo, per i bisogni domestici e medici. Quattro gradi Réaumur corrispondono a  $5^\circ$  gradi centigradi e a  $9^\circ$  gradi Fahrenheit.

L'esistenza di queste tre scale termometriche fornisce un esempio degli inconvenienti della mancanza di uniformità nei sistemi di misura. Avremmo potuto omettere tutto ciò che abbiamo detto sul confronto tra le diverse scale, se una qualunque di esse fosse stata adottata da tutti coloro che fanno uso dei termometri. Invece di passare il nostro tempo a descrivere le posizioni arbitrarie dei diversi autori, avremmo cominciato a studiare le leggi del calore e le proprietà dei corpi.

Avremo più tardi l'occasione di impiegare una scala diversa, nel suo punto zero, di quelle sin qui considerate, ma quando lo faremo, apporteremo ragioni per la sua adozione, ragioni basate sulla natura delle cose, e non sulle preferenze degli uomini.

Se due termometri costruiti con vetri della stessa natura, e tubi di calibro uniforme, sono riempiti dello stesso liquido e scaldati allo stesso modo, li si può considerare, per gli usi comuni, come strumenti confrontabili; di modo che, benché non siano mai stati effettivamente confrontati tra loro, cercando la temperatura di un corpo qualunque, vi sarà solo poca differenza tra le indicazioni dell'uno o dell'altro termometro.

Ma se desideriamo una grande precisione nella misura della temperatura, affinché le osservazioni fatte da diversi osservatori con strumenti diversi, possano essere effettivamente confrontabili, il solo metodo soddisfacente consiste nel prendere un termometro come campione e riferire ad esso tutti gli altri.

Tutti i termometri devono essere fatti con tubi di spessore il più uniforme possibile; ma per un termometro campione, il tubo deve, inoltre, essere calibrato, misurando cioè la sua dimensione a brevi intervalli, per tutta la sua lunghezza.

Per questo scopo, prima che il serbatoio sia soffiato, si introduce una piccola quantità di mercurio nel tubo, e si fa muovere il mercurio lungo il tubo, soffiando in esso dell'aria, dietro al mercurio. Ciò si fa premendo una peretta in caucciù, fissata a una delle estremità del tubo.

Se la lunghezza della colonna di mercurio resta esattamente la stessa, passando lungo il tubo, la sezione del tubo è necessariamente uniforme; ma, anche nei migliori tubi, l'uniformità presenta sempre qualche difetto.

Ma se introduciamo, come indicheremo poi, una corta colonna di mercurio nel tubo, di cui segneremo le due estremità, e la facciamo muovere longitudinalmente fino a che una delle estremità coincide con il segno corrispondente all'altra estremità, avremo, sul tubo, una serie di tacche tali che la capacità del tubo tra due segni consecutivi qualunque, resta sempre la stessa, essendo uguale a quella della colonna di mercurio.

Con l'aiuto di questo metodo, che è stato inventato da Gay-Lussac, si può segnare, sul tubo, un certo numero di suddivisioni comprendenti ciascuna lo stesso volume; sebbene non corrispondano probabilmente ai gradi del termometro fatti con questo tubo, sarà facile convertire la lettura dello strumento in gradi, moltiplicando per un coefficiente opportuno; nell'impiego di un campione, si può facilmente, alla luce dell'esattezza, ammettere questa limitazione.

Avendo preparato il tubo, nel modo detto, si scalda, fino alla fusione del vetro, una delle estremità, e si forma il bulbo soffiando dell'aria dall'altra estremità del tubo. Per evitare di introdurre umidità nel tubo, si fa questa operazione, non con la bocca, ma per mezzo di un peretta incavata in caucciù, fissata a una delle estremità del tubo.

Il tubo di un termometro è generalmente così stretto che il mercurio non vi potrebbe entrare, per un motivo che spiegheremo quando tratteremo le proprietà dei liquidi. Ecco perché si adotta il metodo seguente, al fine di riempire il termometro. Per mezzo di un pezzo di carta arrotolata attorno all'estremità aperta del tubo e formante un cilindro che si prolunga un poco oltre il tubo di vetro, si forma una cavità nella quale si versa un poco di mercurio. Il mercurio tuttavia non scenderà nel tubo del termometro, in parte perché il bulbo e il tubo sono già riempiti d'aria, e in parte perché il mercurio deve essere sottoposto a una certa pressione esterna per entrare in un tubo così stretto. Il bulbo è scaldato leggermente affinché l'aria possa dilatarsi, e una parte dell'aria sfugge attraverso il mercurio. Quando il bulbo si raffredda, la pressione dell'aria nel bulbo diviene minore della pressione dell'aria esterna, e la differenza di queste pressioni è sufficiente perché il mercurio entri nel tubo, discenda poi e riempia parzialmente il bulbo.

Al fine di sbarazzarsi dell'aria rimanente, e di umidità nel termometro, si scalda gradualmente il bulbo fino a provocare l'ebollizione del mercurio. L'aria e il vapore acqueo sfuggono con i vapori di mercurio, e se

l'ebollizione continua, le ultime bolle d'aria sono espulse attraverso il mercurio dalla sommità del tubo. Quando termina l'ebollizione, il mercurio ritorna nel tubo riempiendolo completamente.

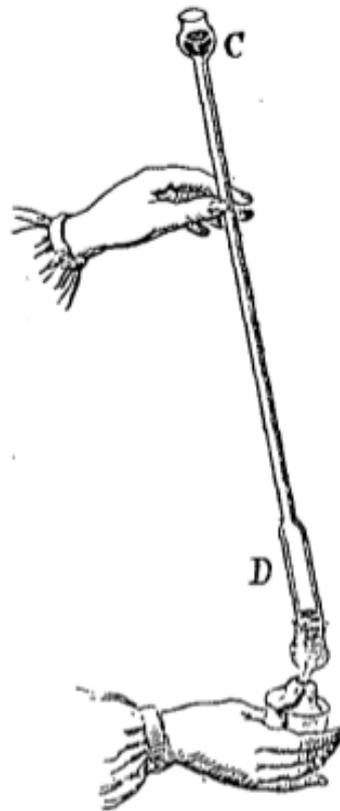


FIGURA 2.0.3.

Figure 4

Mentre il termometro è ancora ad una temperatura più alta di una qualunque di quelle per le quali sarà impiegato, e mentre è riempito completamente dal mercurio o dal suo vapore, si pone l'estremità del tubo sulla fiamma di un cannello; l'estremità fonde e si chiude. Il tubo in queste condizioni è detto *ermeticamente sigillato*<sup>5</sup>.

Nel tubo vi è ora solo mercurio e, quando il mercurio si contrae e lascia vuota la parte superiore, questa è quindi priva di qualsiasi materia, o al più contenente solo vapore di mercurio. Se, nonostante tutte le precauzioni rimane ancora un poco di aria nel tubo, lo si può facilmente verificare capovolgendo il termometro, e facendo scivolare un poco di mercurio verso l'estremità del tubo. Se lo strumento è perfetto, il mercurio raggiungerà questa estremità occupando completamente tutto il tubo. Se rimane dell'aria, essa formerà un cuscino elastico, che impedirà al mercurio di raggiungere l'estremità del tubo, e l'aria si manifesterà sotto forma di una piccola bolla.

Bisogna in seguito determinare il punto di congelamento, e quello di ebollizione, secondo le modalità già descritte, ma bisogna osservare ancora alcune precauzioni. In primo luogo il vetro è una sostanza che presenta variazioni interne ancora un poco dopo è stato fortemente scaldato o sottoposto a forze intense. Infatti, il vetro è, fino a un certo livello, un corpo plastico. Si è osservato che dopo che un termometro è stato riempito e sigillato, la capacità del bulbo diminuisce debolmente, e che questo cambiamento dapprima rapido diviene gradualmente poco significativo via via che il bulbo si avvicina al suo stato definitivo. Ne risulta che il punto di congelamento si innalza nel tubo fino a  $0^{\circ}3$  o  $0^{\circ}5$ . Se dopo lo spostamento dello zero, il mercurio è di nuovo esposto all'ebollizione, lo zero ritorna al suo punto originario, per poi innalzarsi gradualmente.

Questo spostamento del punto zero è stato osservato da M. Flaugergues<sup>6</sup>. Terminerà entro un intervallo variabile tra quattro e sei mesi<sup>7</sup>. Per evitare l'errore che questo spostamento comporta sulla scala, si deve, per quanto possibile, determinare il punto zero dello strumento dopo qualche mese dal suo riempimento. E siccome anche la determinazione del punto di ebollizione dell'acqua produce un debole abbassamento del punto di congelamento (per la dilatazione del bulbo), questo punto deve essere determinato dopo invece che prima del punto di ebollizione.

<sup>5</sup>Da Hermes o Mercurio, l'inventore della chimica. Johnson Dictionary.

<sup>6</sup>Ann. de chimie et de physique, XX, p. 333 (1882).

<sup>7</sup>Il Dr. Joule, tuttavia, ha osservato che l'innalzamento del punto zero di un termometro è continuato per ventisei anni, nonostante i cambiamenti fossero divenuti notevolmente deboli. *Phil. Soc. Manchester*, 22 febbraio 1870

Quando si determina il punto di ebollizione, il barometro non è in genere all'altezza normale. Bisogna considerare la tacca fatta sul termometro, quando lo si gradua, come rappresentativa, non il punto normale di ebollizione, ma il punto di ebollizione corrispondente all'altezza barometrica osservata, punto che si può trovare nelle tavole.

Non è affatto una tacca facilmente realizzabile in un termometro anche con metodi molto minuziosi, e anche quando due termometri sono stati costruiti con la massima cura, le letture tra i punti di congelamento e di ebollizione possono non concordare, a causa di differenze nelle leggi di dilatazione del vetro dei due termometri. Tuttavia le differenze sono piccole, poiché tutti i termometri sono fatti con vetro della stessa natura.

Ma poiché il principale scopo della termometria è che tutti i termometri siano esattamente confrontabili, e poiché i termometri possono essere spostati facilmente, il metodo migliore per raggiungere lo scopo in questione consiste nel confrontare tutti i termometri, sia direttamente che indirettamente, con un solo termometro campione.

Per questo obiettivo, dopo aver graduato opportunamente i termometri, li si pone, con il termometro campione, in un forno nel quale si possa mantenere uniforme la temperatura per un tempo lungo. Ogni termometro è allora confrontato col termometro campione. Si compila per ognuno una tavola di correzione. Questa tabella ha in ingresso la lettura del termometro, a lato della quale si indica la correzione necessaria al fine di ottenere la lettura del termometro campione. È ciò che si chiama la correzione specifica per questa lettura. Se la correzione è positiva, deve essere aggiunta alla lettura, e se è negativa, deve essere sottratta.

Portando l'interno del forno a diverse temperature, si può conoscere la correzione corrispondente a queste temperature per ogni termometro, e la serie delle correzioni per uno stesso termometro è così stabilita e associata al termometro.

Si può inviare un termometro qualsiasi all'osservatorio di Kew e verrà restituito con la lista delle correzioni che permetteranno, applicandole alle letture, di rendere le osservazioni fatte con questo termometro, compatibili con quelle fatte col termometro campione di Kew, o con un termometro qualunque corretto nello stesso modo. La spesa necessaria al confronto con il campione è molto piccola, paragonata a quella per la costruzione di un termometro campione, e il valore scientifico delle osservazioni fatte con un termometro così confrontato, è maggiore di quello delle osservazioni fatte con un termometro costruito con molta accuratezza, ma non confrontato con un termometro campione noto ed esistente.

Ho descritto con particolare dettaglio le procedure di taratura e di confronto di termometri perché la costruzione pratica di una scala è un esempio molto valido del metodo da seguire nell'osservazione di un fenomeno scientifico come la temperatura; per il presente, guarderemo a ciò piuttosto come a una qualità suscettibile di una intensità più o meno grande, che come a una quantità che può essere aggiunta o sottratta ad altre quantità della stessa specie.

Si può in effetti considerare una temperatura al punto al quale siamo giunti, come suscettibile di essere aggiunta ad un'altra temperatura per formare una temperatura che sia la somma delle prime due. Quando potremo associare un significato distinto a una tale operazione, il nostro concetto di temperatura sarà elevato al rango di concetto di quantità. Per il momento, tuttavia, ci accontenteremo di considerare la temperatura come una qualità dei corpi, e ci basterà sapere che le temperature di tutti i corpi possono essere riferite alla stessa scala.

Per esempio, possiamo dire che le temperature dei punti di congelamento e di ebollizione differiscono di  $180^\circ$  Fahrenheit; ma non possiamo ancora affermare che questa differenza è la stessa di quella che esiste tra le temperature  $300^\circ$  e  $480^\circ$ , della stessa scala. Possiamo ancora meno affermare che la temperatura di  $244^\circ = 32^\circ + 212^\circ$  (scala Fahrenheit) è uguale alla somma delle temperature di congelamento e di ebollizione. Ancora, se non abbiamo nulla che possa servirci a misurare il tempo, a parte la successione dei nostri pensieri, potremo riferire ogni avvenimento da noi percepito al suo posto cronologico nella serie dei nostri pensieri, ma non avremo alcun mezzo per confrontare l'intervallo di tempo tra due avvenimenti con quello compreso tra due altri avvenimenti. Se tuttavia uno dei gruppi si trovasse compreso nell'altro, noi sapremmo che l'intervallo corrispondente a questo gruppo sarebbe il più piccolo. È solo dall'osservazione dei moti uniformi e periodici dei corpi, e dallo studio delle condizioni dei moti compiuti nello stesso tempo che siamo in grado di misurare il tempo, prima in giorni e in anni, in base ai moti dei corpi celesti, poi in ore, minuti e secondi, intervalli prodotti dai pendoli dei nostri orologi e infine ora possiamo, non solo calcolare la durata delle vibrazioni delle diverse specie di raggi luminosi, ma anche confrontare la durata della vibrazione di una molecola di idrogeno messa in movimento da una scarica elettrica attraverso un tubo di vetro, con la durata della vibrazione di un'altra molecola di idrogeno nel sole, appartenente a qualche grande eruzione di nubi rosate, e con la durata della vibrazione di un'altra molecola su Sirio, vibrazione che ci ha mai raggiunti, ma che ha semplicemente impedito che vibrazioni producentesi in questa stella ci possano raggiungere.

In uno dei capitoli seguenti vedremo come una conoscenza più approfondita della temperatura ci condurrà a considerarla come una quantità.

## TERMOMETRO AD ARIA

Il primo termometro inventato da Galileo era un termometro ad aria. Consisteva in un recipiente di vetro munito di un lungo collo. Si scaldava l'aria nel recipiente, poi si immergeva il collo in un liquido colorato. L'aria nel recipiente si raffreddava, il liquido si alzava nel collo, e più liquido si sollevava, più la temperatura dell'aria nel recipiente era bassa. Ponendo il recipiente nella bocca di un ammalato, e osservando l'altezza del liquido, il medico poteva dedurre se la malattia produceva febbre oppure no. Un termometro di questo tipo offre numerosi vantaggi. Lo si può costruire facilmente e dà, per la stessa variazione di temperatura, indicazioni più differenziate di un termometro contenente un liquido qualunque.

Inoltre l'aria non richiede così tanto calore come un liquido per scaldarsi, di modo che il termometro ad aria è molto rapido nelle sue risposte.

Il grande inconveniente di questo strumento, per la misura delle temperature, è che l'altezza del liquido nel tubo dipende dalla pressione atmosferica, come pure la temperatura dell'aria nel recipiente. Il termometro ad aria non può, da solo, far conoscere la temperatura. Bisogna consultare contemporaneamente il barometro, per correggere la lettura del termometro ad aria. Di conseguenza, affinché il termometro ad aria acquisisca un valore scientifico, bisogna che sia impiegato congiuntamente al barometro, e le sue letture non sono di alcuna utilità finché non vengono corrette da un dato calcolo.

È un grande svantaggio rispetto al termometro a mercurio, ma se le ricerche fatte sono così importanti da sopperire alle doppie osservazioni, e ai numerosi calcoli numerici, il vantaggio del termometro ad aria può divenire preponderante.

Abbiamo visto che, stabilendo una scala, dopo aver segnato sul termometro i due punti di riferimento, e diviso l'intervallo in parti uguali, due termometri contenenti liquidi diversi non concorderanno in generale, se non nei punti di riferimento.

D'altro canto, possiamo mantenere una pressione costante sul termometro a gas, e se sostituiamo l'aria con un gas qualunque, tutte le letture saranno esattamente le stesse purché non si trovino ad una delle temperature di riferimento. Si vede quindi che la scala delle temperature del termometro ad aria ha, rispetto alla scala dei termometri a mercurio, o dei termometri costruiti con altre sostanze liquide o solide, il vantaggio che tutti i gas si dilatano in modo analogo, mentre due liquidi o solidi seguono leggi di dilatazione diverse. In assenza di motivi più validi per la scelta di una scala, la concordanza tra tante sostanze diverse resta un motivo per considerare come di grande valore scientifico la scala fondata sulla dilatazione dei gas. Nel corso del nostro studio, troveremo che vi sono motivazioni scientifiche di ordine superiore che ci portano a scegliere una scala, basata non più su una probabilità di questo tipo, ma su una conoscenza più approfondita delle proprietà del calore. Questa scala, indipendentemente dall'esattezza con cui viene stabilita, è sempre in accordo molto preciso con la scala del termometro ad aria.

Vi è un'altra ragione, di carattere pratico, in favore dell'impiego dell'aria come sostanza termometrica. L'aria resta allo stato gassoso alle più basse come alla più alte temperature realizzabili, e nulla indica nei due casi, che ci si avvicini ad un passaggio di stato; così l'aria o uno dei gas permanenti<sup>8</sup>, è della massima utilità nella misura di temperature che si discostano molto dai punti di riferimento, come, per esempio, il punto di congelamento del mercurio o il punto di fusione dell'argento.

Quando tratteremo dei gas, esamineremo i metodi pratici di impiego dell'aria come sostanza termometrica. Intanto, consideriamo il termometro ad aria nella sua forma più semplice, quella di un lungo tubo di sezione uniforme, chiuso ad una estremità, e contenente aria o qualsiasi altro gas, separato dall'aria esterna da una corta colonna di mercurio, di olio o di qualche altro liquido in grado di spostarsi liberamente lungo il tubo, e nello stesso tempo di intercettare tutti gli scambi tra l'aria interna e l'atmosfera. Supporremo anche che la pressione, agendo sull'aria confinata, è, per un mezzo qualunque, si mantenga costante durante la durata delle esperienze che descriveremo.

Il termometro ad aria è prima circondato da ghiaccio ed acqua a zero gradi. Supponiamo che la superficie superiore dell'aria si trovi ora al punto segnato *congelamento*. Si circonda in seguito il termometro con del vapore prodotto da acqua bollente sottoposta alla pressione atmosferica di 760 mm di mercurio. La superficie dell'aria interna raggiungerà il punto segnato *ebollizione*. In questo modo verranno tracciati i due punti di riferimento sul tubo.

Per completare la scala del termometro dobbiamo dividere la distanza tra i punti di congelamento ed ebollizione in un numero stabilito di parti uguali e prolungare questa graduazione oltre i punti di riferimento, adottando gradi della stessa lunghezza. Naturalmente, se prolunghiamo questa graduazione sufficientemente lontano verso il basso, raggiungeremo l'estremità inferiore del tubo. Quale sarà pertanto la lettura in questo punto e quale significato avrà?

È facile calcolare questa lettura. Sappiamo che la distanza tra il punto di congelamento e l'estremità inferiore del tubo sta alla distanza tra il punto di ebollizione e la stessa estremità come 1 sta a 1,3665 poiché questo rapporto è la dilatazione dell'aria tra le temperature di congelamento e di ebollizione. Ne segue, con un semplice calcolo aritmetico, che se, come nella scala Fahrenheit, il punto di congelamento è indicato con 32°, e

<sup>8</sup>non esistono più gas permanenti. - Nota del traduttore francese

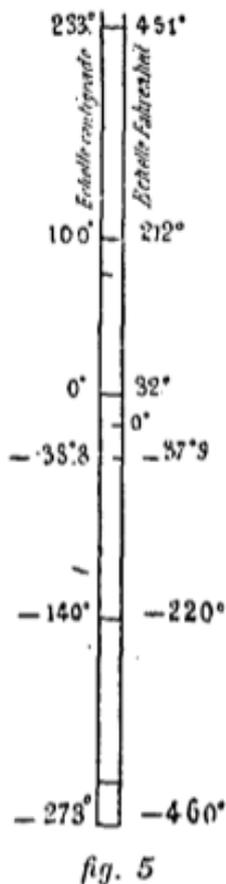


FIGURA 2.0.4.

il punto di ebollizione con  $212^{\circ}$ , l'estremità del tubo deve segnare  $-459^{\circ}, 15$ . Nella scala centigrada, il punto di congelamento è segnato con  $100^{\circ}$ , l'estremità inferiore del tubo segnerà allora  $272^{\circ}, 85^{\circ}$ . Tale sarà la lettura all'estremità del tubo.

L'altra questione relativa al significato della lettura è più delicata. Abbiamo cominciato col definire la misura della temperatura come la lettura della scala del termometro quando è esposto a questa temperatura. Se si facesse una lettura all'estremità del tubo, ciò proverebbe che il volume dell'aria è stato ridotto a zero. È appena necessario dire che noi possiamo sperare di fare una tale lettura. Se fosse possibile togliere a una sostanza tutto il calore che contiene, essa non cesserebbe molto probabilmente di occupare un certo spazio. Ma una tale operazione non è mai stata fatta, di modo che ci è impossibile sapere qualcosa sulla temperatura che sarebbe indicata da un termometro ad aria a contatto con un corpo assolutamente privo di calore. Siamo ben sicuri tuttavia che la lettura sarà superiore a  $-272^{\circ}, 85$ .

È estremamente comodo, soprattutto trattando di questioni relative ai gas, contare le temperature a partire, non dal punto di congelamento, o dallo zero Fahrenheit, ma dall'estremità del tubo del termometro ad aria.

Questo punto è detto lo *zero assoluto* del termometro ad aria, e le temperature contate a partire da questo punto sono dette *temperature assolute*. È probabile che la dilatazione di un gas perfetto sia un poco inferiore a 1,3665. Se supponiamo che sia 1,366, lo zero assoluto sarà  $-460^{\circ}$  della scala Farenheit, e  $-273^{\circ}\frac{1}{3}$  in gradi centigradi.

Se aggiungiamo  $460^{\circ}$  alle letture ordinarie di una scala Fahrenheit, otterremo la temperatura assoluta, misurata secondo questa scala.

Se aggiungiamo  $273^{\circ}\frac{1}{3}$  alle letture centigrade, otterremo la temperatura assoluta in gradi centigradi.

Avremo spesso l'occasione di menzionare la temperatura assoluta, misurata col termometro ad aria. Ma impiegando l'espressione temperatura assoluta le assoceremo solo il significato già indicato, cioè: la temperatura misurata a partire dall'estremità inferiore del tubo termometrico. E non affermeremo nulla per ciò che riguarda lo stato di un corpo privato di tutto il suo calore, stato di cui non abbiamo alcuna conoscenza sperimentale.

Uno dei vantaggi più importanti nell'impiego della temperatura assoluta è di semplificare l'espressione delle due leggi scoperte rispettivamente da Boyle e Charles. Queste leggi possono essere combinate in una sola, così formulata: *il prodotto del volume per la pressione, per un gas qualunque, è proporzionale alla temperatura assoluta.*

Per esempio, se dobbiamo misurare certe masse gassose dal loro volume, in condizioni variate di temperatura e pressione, possiamo ridurre questi volumi a quelli che sarebbero sotto una pressione e a una temperatura

normale data.

Così siano  $v, p, t$  il volume, la pressione e la temperatura assoluta, e  $v_0$  il volume a pressione normale  $p_0$ , alla temperatura normale  $t_0$ .

Si ha quindi

$$\frac{vp}{t} = \frac{v_0 p_0}{t_0}$$

o

$$v_0 = v \frac{pt_0}{p_0 t}$$

Se dobbiamo confrontare solo quantità relative di gas, nella stessa serie di esperienze, possiamo supporre che  $p_0$  e  $t_0$  siano uguali all'unità, e fare uso unicamente dell'espressione  $\frac{vp}{t}$  senza moltiplicarla per  $\frac{t_0}{p_0}$  che è una costante<sup>9</sup>.

La grande importanza scientifica della scala determinata per mezzo del termometro a gas deriva dal fatto che, come stabilito dalle esperienze di Joule e Thomson, la scala basata sulla dilatazione dei gas permanenti è quasi esattamente la stessa di quella basata su considerazioni di ordine puramente termodinamico, le quali sono indipendenti dalle proprietà particolari del corpo termometrico. Questo accordo è stato verificato sperimentalmente solo nell'intervallo compreso tra 0° e 100°; se, nondimeno, ammettiamo la teoria molecolare dei gas, il volume di un gas perfetto deve essere esattamente proporzionale alla temperatura assoluta, misurata sulla scala termodinamica. È probabile che, quando la temperatura si alza, le proprietà dei gas reali si avvicinino a quelle del gas termometrico perfetto.

Tutti i termometri che abbiamo considerato sono basati sul principio della misura di temperature per mezzo della dilatazione. In certi casi tuttavia, è comodo misurare la temperatura di una sostanza dal calore che essa cede raffreddandosi fino a una temperatura normale<sup>10</sup> data.

Così, quando una barra di platino, riscaldata in un forno da laboratorio, è gettata in acqua, possiamo renderci conto della temperatura del forno dalla quantità di calore ceduta all'acqua. Alcuni autori hanno supposto che questo metodo di stima della temperatura sia più scientifico di quello fondato sulla dilatazione. Sarebbe così se la stessa quantità di calore causasse sempre lo stesso innalzamento di temperatura per ogni temperatura iniziale del corpo. Ma il calore specifico della maggior parte delle sostanze aumenta al crescere della temperatura, e in proporzioni diverse per ogni sostanza; questo metodo non può pertanto fornire una scala assoluta per la misura delle temperature. È solo nel caso dei gas che il calore specifico di una massa data di gas resta lo stesso a tutte le temperature.

Vi sono due metodi di stima della temperatura fondati sulle proprietà elettriche dei corpi. Non possiamo, senza uscire dai limiti di questo trattato, entrare nei dettagli di questi metodi, e il lettore dovrà fare riferimento alle opere sull'elettricità. Uno di questi metodi si fonda sul fatto che in un circuito formato da due metalli diversi, se una delle saldature è più calda dell'altra, si sviluppa una forza elettromotrice che produce una corrente che si può misurare con un galvanometro. Si possono scoprire in questo modo differenze molto piccole di temperatura tra le estremità di uno stesso pezzo metallico. Se, per esempio, si salda un frammento di filo di ferro, alle sue due estremità, a un filo di rame, e se una delle saldature occupa una posizione tale che non si possa introdurre un termometro ordinario nello stesso punto, noi possiamo comunque conoscere la sua temperatura, ponendo l'altra saldatura nell'acqua, di cui si farà variare la temperatura fino ad interrompere il passaggio di corrente. La temperatura dell'acqua sarà allora uguale a quella della saldatura inaccessibile.

Le correnti elettriche prodotte da differenze di temperatura nelle diverse parti di un circuito sono dette correnti termo-elettriche. L'apparecchio che permette di cumulare forze elettromotrici provenienti da un certo numero di saldature si chiama una pila termoelettrica. Questo strumento si impiega nelle esperienze sugli effetti calorifici dell'irraggiamento poiché è più sensibile di uno strumento qualunque ai cambiamenti di temperatura dovuti a piccole quantità di calore.

Il professor Tait<sup>11</sup> ha trovato che se  $t_1$  e  $t_2$  indicano le temperature di saldature fredde e calde di due metalli, la forza elettromotrice del circuito formato da questi due metalli è uguale a:

$$A(t_1 - t) \left[ T - \frac{1}{2}(t_1 + t_2) \right]$$

dove  $A$  è una costante dipendente dalla natura dei due metalli e  $T$  una temperatura che dipende ancora dai due metalli e tale che non si produce alcuna corrente quando l'eccesso di temperatura di una delle saldature sulla temperatura  $T$  è uguale all'eccesso di questa temperatura  $T$  sulla temperatura dell'altra saldatura. La temperatura  $T$  può essere detta la temperatura neutra. Per il rame e il ferro, il valore di  $T$  è di circa 204°.

L'altro modo per valutare le temperature in un punto dove non si può collocare un termometro è basato sull'aumento della resistenza elettrica dei metalli corrispondente a un innalzamento di temperatura. Questo

<sup>9</sup>Per i dettagli sui metodi delle misure dei gas vedere la «Gazométrie» di Bunsen, tradotta in inglese da Roscoe

<sup>10</sup>Normale, cioè fissa e determinata (standard) - Nota del traduttore francese

<sup>11</sup>*Proceedings of the Royal Society of Edinburgh*, 1870-1871.

metodo è stato impiegato con successo da M. Siemens<sup>12</sup>. Due rotoli di filo di platino sottile sono preparati in modo da presentare una resistenza uguale. Le loro estremità sono collegate a dei lunghi e grossi fili di rame, al fine di consentire, se necessario, di porre i rotoli un poco lontani dal galvanometro.

Si preparano pure questi fili di rame in modo da dare loro la stessa resistenza, che dovrà essere piccola confrontata a quella dei rotoli. Si immerge poi uno dei rotoli, per esempio, sul fondo del mare e si immerge l'altro nell'acqua di cui si fa variare la temperatura fino a che la resistenza dei due rotoli è la stessa. Misurando con un termometro la temperatura dell'acqua, se ne deduce quella del fondo del mare.

M. Siemens ha trovato che la resistenza dei metalli può essere espressa da una relazione del tipo:

$$R = \alpha\sqrt{T} + \beta T + \gamma$$

dove  $R$  è la resistenza,  $T$  la temperatura assoluta, e  $\alpha, \beta, \gamma$ , coefficienti.  $\alpha$  è il maggiore e la resistenza che ne dipende cresce come la radice quadrata della temperatura assoluta; la resistenza aumenta quindi più lentamente della temperatura. Il secondo termine,  $\beta T$  è proporzionale alla temperatura; lo si può attribuire alla dilatazione della sostanza. Il terzo termine è costante.

---

<sup>12</sup>*Proceedings of the Royal Society of Edinburgh*, 27 aprile, 1871

## CALORIMETRIA

Dopo aver esposto i principi della termometria, cioè i metodi di misura delle temperature, siamo in grado di fare comprendere ciò che si chiama *calorimetria* o scienza della misura delle quantità di calore.

Quando si fa agire il calore su un corpo, si producono effetti diversificati. Nella maggior parte dei casi, la temperatura del corpo si innalza. In genere il volume e la pressione variano, e in alcuni casi, lo stato dei corpi si modifica passando dallo stato solido al liquido o dal liquido al gassoso.

Si può, per misurare le quantità di calore, fare ricorso a uno qualsiasi di questi effetti. Si applica allora questo principio che, quando due parti uguali della stessa sostanza nello stesso stato sono sottoposte all'azione del calore e quando si produce lo stesso effetto, le quantità di calore sono uguali.

Bisogna cominciare con lo scegliere un corpo stabilito e definire un effetto speciale e determinato del calore che agisce su questo corpo.

Così possiamo scegliere un chilogrammo di ghiaccio al punto di fusione, e prendere come unità di calore la quantità di calore necessaria per convertire questa massa di ghiaccio in un chilogrammo di acqua al punto di congelamento. Questa unità di calore è stata effettivamente impiegata nelle esperienze di Lavoisier e Laplace.

In questo sistema si misurano le quantità di calore per il numero di chilogrammi (o di grammi) di ghiaccio fondente che il calore convertirebbe in acqua alla temperatura del punto di congelamento.

Potremmo anche impiegare un altro sistema di misura definendo la quantità di calore per il numero di chilogrammi di acqua, al punto di ebollizione, che questa quantità di calore convertirebbe in vapore alla stessa temperatura.

Si impiega frequentemente questo metodo per determinare la quantità di calore generata dalla combustione.

Né l'uno né l'altro di questi metodi richiede l'uso del termometro.

Un terzo metodo, che dipende dall'impiego del termometro, consiste nel prendere per unità di calore la quantità di calore che, agendo sull'unità di massa (un chilogrammo, un grammo) dell'acqua a una temperatura stabilita<sup>1</sup>, innalzerebbe di 1° Fahrenheit, o di 1° centigrado, la temperatura dell'acqua.

La sola cosa che implicano questi metodi di misura, è che la quantità di calore necessaria per produrre lo stesso effetto su un altro chilogrammo di acqua sia tale che il doppio di queste quantità sia necessario per produrre lo stesso effetto su due chilogrammi di acqua, il triplo su tre chilogrammi, e così di seguito.

Non possiamo però supporre che, siccome una unità di calore innalza di 1° la temperatura di un chilogrammo d'acqua a 5°, due unità di calore innalzino di 2° la temperatura di questo stesso corpo; poiché la quantità di calore necessario per innalzare la temperatura dell'acqua da 6° a 7° può essere diversa da quella necessaria per passare da 5° a 6°. Infatti, si è trovato sperimentalmente che serve più calore per innalzare di un grado la temperatura di un chilogrammo d'acqua quando questa assume un alto valore rispetto a quando ne assume uno basso.

Ma se misuriamo il calore con uno dei metodi precedentemente descritti, cioè tramite la quantità di un certo corpo che cambia stato senza cambiare di temperatura o passando da una temperatura stabilita a un'altra, possiamo trattare il calore come una quantità matematica, e aggiungerla o sottrarla a volontà.

Ma bisogna stabilire, innanzitutto, che il calore che, penetrando in un corpo o abbandonandolo in una maniera qualsiasi, produce un cambiamento determinato in questo corpo è una quantità strettamente paragonabile a quella che fonde un chilogrammo di ghiaccio, e ne differisce perché essa è un certo numero di volte più grande o più piccola.

In altre parole, bisogna mostrare che, qualunque siano le fonti di calore, da una mano, dall'acqua calda, dal vapore, da un ferro rovente, da una fiamma, dal sole, o da tutt'altra sorgente, questo calore può sempre essere misurato nello stesso modo, e la quantità di calore, necessaria per produrre un effetto dato, fonderà un chilogrammo di ghiaccio, farà bollire un chilogrammo di acqua, o innalzerà di 1° la temperatura dell'acqua, è la stessa, qualunque sia la fonte che lo emana.

Per trovare se questi effetti dipendono da un elemento qualunque oltre alla quantità di calore ricevuta, per esempio per riconoscere se essi dipendono, secondo una legge qualsiasi, dalla temperatura della sorgente di calore, eseguiamo due esperienze. Nella prima impiegheremo una certa quantità di calore (per esempio quello prodotto da una candela che si consuma per un centimetro) per fondere il ghiaccio. Nella seconda, applicheremo la stessa quantità di calore a una barra di ferro a 0°, la cui temperatura si innalzerà di conseguenza; poi metteremo

<sup>1</sup>Quella che corrisponde alla densità massima, 39° Fahrenheit, o 4° centigradi, o talvolta qualche temperatura più facile da realizzare nel lavoro di laboratorio, come 62° Fahrenheit, o 15° centigradi.

questo ferro così scaldato a contatto con il ghiaccio in modo da fonderne una certa quantità, mentre il ferro stesso si raffredderà e ritornerà alla temperatura di partenza.

Se la quantità di ghiaccio fusa dipende dalla temperatura della sorgente di calore, o da tutt'altre circostanze diverse dal calore impiegato, le quantità fuse non saranno in ogni caso le stesse; nel primo caso il calore proviene da una fiamma estremamente calda, e nel secondo la stessa quantità di calore proviene da un oggetto, al confronto, freddo.

Si trova, per esperienza, che le quantità fuse sono le stesse; di conseguenza, il calore, in quanto causa del riscaldamento dei corpi e del cambiamento del loro stato fisico, è una quantità misurabile; non è soggetta ad alcuna variazione in qualità o natura.

Un altro principio la cui esattezza è stabilita dalle esperienze calorimetriche consiste in questo: se si scalda un corpo in uno stato definito, e questo corpo passa da una serie di stati, definiti dalla sua temperatura e dal suo volume in ciascuno stato, poi se si lascia che il corpo si raffreddi e passi, in un ordine inverso, esattamente per la stessa serie di stati, allora la quantità di calore assorbita durante il riscaldamento è uguale a quella liberata durante il raffreddamento. Questo principio era evidente per coloro che consideravano il calore come una sostanza e gli attribuivano il nome di calorico, e di conseguenza, ciò era implicitamente ammesso. Noi mostreremo tuttavia, che quantunque questa legge sia esatta, come stabiliremo, se la serie degli stati durante il periodo di riscaldamento è diversa da quella che accompagna il raffreddamento, le quantità di calore assorbito e ceduto possono essere diverse. Infatti, è possibile, con certi procedimenti, generare o distruggere del calore, mostrando così che non è una sostanza. Ricercando ciò che genera il calore e ciò che diviene quando è distrutto, si può sperare di determinarne la natura.

Nella maggior parte dei casi nei quali misuriamo quantità di calore, ciò che misuriamo è il calore che passa da un corpo ad un altro, dove uno di questi corpi è il calorimetro. Ammettiamo che la quantità di calore che si sprigiona da un corpo sia uguale a quella che l'altro riceve purché:

- (1) né l'uno né l'altro trasferiscano o ricevano calore a o da un terzo corpo;
- (2) che nessun altro fenomeno abbia luogo tra i corpi tranne l'emissione e l'assorbimento di calore.

L'esattezza di questa supposizione può essere stabilita sperimentalmente, prendendo un certo numero di corpi a diverse temperature, e determinando dapprima la quantità di calore necessaria per portarli ad una temperatura stabilita. Se i corpi sono poi riportati alle loro temperature originarie, in modo che possano scambiarsi tra loro calore in una maniera qualunque, la quantità di calore necessaria per riportare questo sistema alla temperatura stabilita sarà la stessa di quella necessaria per riportare alla temperatura in questione i diversi corpi aventi le temperature originarie.

Descriveremo ora i metodi sperimentali impiegati per la verifica di questi risultati e per la misura delle quantità di calore.

In alcune delle prime esperienze di Black sulla quantità di calore necessaria per fondere il ghiaccio, e vaporizzare l'acqua, la sorgente di calore era una fiamma, e siccome l'emissione di calore era supposta uniforme, se ne deduceva che le quantità di calore liberate erano proporzionali ai tempi di emissione. Un metodo di questo genere è evidentemente molto imperfetto, e per renderlo preciso, bisognerebbe prendere numerose precauzioni; bisognerebbe così procedere a ricerche ausiliarie sulle leggi della produzione di calore nella fiamma, e dell'applicazione del calore ai corpi scaldati. Un altro metodo che fa pure intervenire la durata merita maggiore fiducia. Lo descriveremo sotto il nome di *metodo di raffreddamento*.

## CALORIMETRO A GHIACCIO

Wilcke, uno svedese, fu il primo che ricorse alla fusione della neve per misurare il calore ceduto dai corpi che si raffreddano. In questo metodo, la principale difficoltà è di fare in modo che tutto il calore liberato dai corpi sia impiegato per fondere il ghiaccio, e che non vi sia alcuna altra causa di riscaldamento o di raffreddamento. Questa condizione è stata la prima volta soddisfatta dal calorimetro di Laplace e Lavoisier. La descrizione di questo strumento si trova nelle Memorie dell'Accademia delle Scienze, anno 1700. Lo stesso strumento è conservato presso il Conservatorio delle Arti e Mestieri a Parigi.

Esso, che ricevette in seguito il nome di calorimetro, si compone di tre recipienti contenuti uno nell'altro.

Il primo recipiente, il più interno e che possiamo chiamare il recettore, contiene il corpo di cui si deve misurare la quantità di calore liberato. È costituito da una sottile lamina di rame, in modo tale che il calore passi facilmente al secondo recipiente. Questo, o calorimetro propriamente detto, circonda interamente il primo contenitore. La parte inferiore dello spazio compreso tra i due recipienti è riempita con ghiaccio fondente. Il primo recipiente è chiuso da un coperchio, pure riempito di ghiaccio. Quando il ghiaccio fonde nel recipiente, sia nella parte inferiore, sia nel coperchio, l'acqua scola verso il basso, passa attraverso una specie di filtro che impedisce al ghiaccio di sfuggire, e si riunisce in una bottiglia. Il terzo recipiente che possiamo chiamare camicia di ghiaccio, circonda completamente il secondo ed è munito, come il primo, di un coperchio superiore che protegge il secondo recipiente. Questo recipiente e il suo coperchio sono riempiti di ghiaccio macinato alla temperatura di 0°, ma l'acqua formata dalla fusione di questo ghiaccio cola in un recipiente distinto da quello che contiene l'acqua proveniente dal calorimetro propriamente detto.

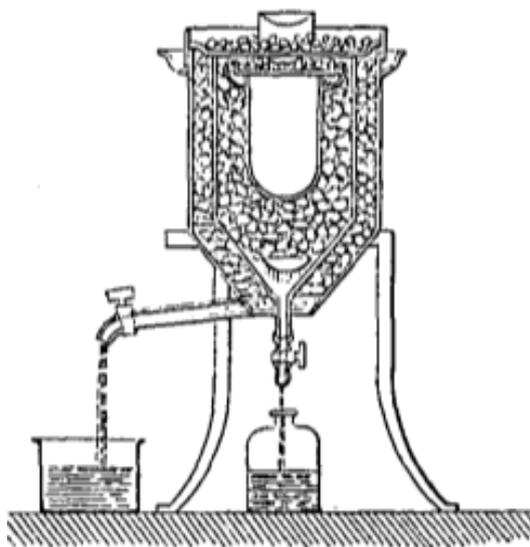


FIGURA 3.0.1.

Fig. 6.

Supponiamo ora che non vi sia nulla nel recipiente e che la temperatura dell'aria sia al di sopra di  $0^{\circ}$ . Tutta la quantità che penetra nel recipiente esterno fonderà un poco di ghiaccio nella camicia del ghiaccio e non sfuggirà più; una parte del ghiaccio nel calorimetro non sarà fuso. Essendoci ghiaccio nella camicia e nel calorimetro, la temperatura di questi due recipienti sarà la stessa, cioè  $0^{\circ}$ , e di conseguenza e in base alla legge dell'equilibrio del calore, non vi sarà scambio di calore attraverso il secondo recipiente, sia in un senso che nell'altro. Quindi se una parte del ghiaccio si fonde nel calorimetro, il calore che avrà assorbito verrà dal recettore.

Supponiamo poi che il recettore sia a  $0^{\circ}$  e sollevando per un istante i due coperchi, introduciamo nel recettore un corpo ad alta temperatura, poi richiudiamo rapidamente il coperchio. Il calore passerà dal corpo al calorimetro tramite le pareti del recettore; una certa quantità di ghiaccio verrà fusa e il corpo si raffredderà. Questi fenomeni continueranno fino a che il corpo raggiungerà lo zero, dopo di che non ci sarà più ghiaccio da fondere.

Se misuriamo la quantità di acqua prodotta dalla fusione del ghiaccio, possiamo valutare la quantità di calore emesso dal corpo raffreddandosi, passando dalla sua temperatura iniziale a zero. Il recettore è allo zero all'inizio e alla fine dell'operazione, di modo che il riscaldamento e il raffreddamento successivo del recettore non influiscono sul risultato.

Non vi è nulla di così perfetto della teoria e della disposizione di questo strumento. È degno di Laplace e Lavoisier, e nelle loro mani, ha fornito buoni risultati.

Vi è tuttavia un inconveniente dovuto al fatto che l'acqua aderisce al ghiaccio invece di scolare completamente, di modo che è impossibile valutare esattamente la quantità di ghiaccio realmente fusa.

Per evitare questa fonte di incertezza, Sir John Herschel ha proposto di riempire gli interstizi del ghiaccio con acqua a zero, e di stimare la quantità di ghiaccio fusa dalla contrazione subita dal volume; come vedremo più avanti l'acqua occupa un volume inferiore a quello del ghiaccio da cui proviene. Non so se questo suggerimento sia stato realizzato in pratica.

Bunsen ha immaginato un calorimetro basato sullo stesso principio, ma nel quale le sorgenti di errore sono eliminate e le costanti fisiche sono determinate con un grado di precisione raramente raggiunto nelle ricerche di questo tipo.

Il calorimetro di Bunsen, come è stato progettato dal suo autore, è uno strumento di piccole dimensioni. Il corpo che rilascia il calore da misurare è scaldato in un tubo di prova posto in un flusso di calore a una temperatura nota. Lo si introduce poi, il più rapidamente possibile, nel tubo di prova  $T$  del calorimetro, tubo riempito d'acqua a  $0^{\circ}$ . Il corpo sprofonda e cede calore all'acqua. La porzione d'acqua scaldata non si solleva nel tubo, poiché l'effetto del calore tra  $0^{\circ}$  e  $4^{\circ}$  è di aumentare la densità dell'acqua. Essa continua di conseguenza a circondare il corpo sul fondo del tubo e il calore non può trasferirsi se non per conduzione sia verso la parte superiore attraverso l'acqua, sia attraverso le pareti del tubo; queste sono molto sottili e offrono una via d'uscita più facile. Il tubo è circondato da ghiaccio a  $0^{\circ}$  nel calorimetro. Non appena una parte qualunque di acqua nel tubo è innalzata ad una temperatura più alta, la conduzione avviene attraverso le pareti e una parte di ghiaccio fonde. Ciò continua fino a che la temperatura del tubo ha raggiunto i  $0^{\circ}$ , e allora tutta la quantità di ghiaccio fusa dal calore dell'interno fornisce una misura esatta della quantità di calore che il corpo scaldato cede raffreddandosi fino a  $0^{\circ}$ .

Per impedire tutto lo scambio di calore tra il calorimetro  $C$  e i corpi circostanti, lo si pone in un recipiente

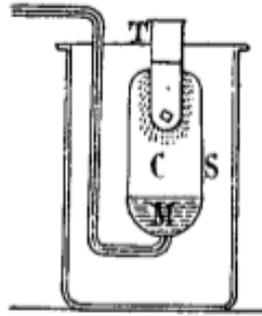


FIGURA 3.0.2.

Fig. 7.

riempito di neve appena raccolta, e del tutto pura. Questa sostanza, a meno che la temperatura della camera non sia inferiore a  $0^{\circ}$ , acquista subito, e conserva a lungo, la temperatura di  $0^{\circ}$ .

Si prepara il calorimetro riempiendolo con acqua distillata, ripulita da tutte le tracce d'aria mediante una ebollizione prolungata e accurata. Quando vi è dell'aria, è espulsa dal congelamento, e si producono delle bolle il cui volume introduce una causa d'errore nelle misure. La parte inferiore del calorimetro contiene del mercurio e comunica con un tubo pure contenente mercurio.

La parte superiore del tubo è incurvata orizzontalmente e accuratamente calibrato e graduato. Siccome il mercurio e il recipiente sono sempre alla temperatura di  $0^{\circ}$ , il volume del mercurio è costante e un cambiamento qualunque nella posizione del mercurio nel tubo graduato può derivare solo dalla fusione del ghiaccio nel calorimetro e dalla diminuzione del volume della massa d'acqua e di ghiaccio.

Essendo gli spostamenti dell'estremità della colonna di mercurio proporzionali alle quantità di calore cedute dal tubo di prova nel calorimetro, è facile vedere come si possano confrontare le quantità di calore. Infatti, Bunsen ha effettuato in modo soddisfacente parecchie determinazioni dei calori specifici di metalli rari, come l'iridio, ottenibili solo in quantità di pochissimi grammi.

Per mettere il calorimetro in grado di funzionare, bisogna porre del ghiaccio attorno al tubo di prova. Per questo, Bunsen fece passare nel tubo un flusso di alcool raffreddato al di sotto di  $0^{\circ}$  mediante una miscela raffreddante. Questo flusso è diretto verso il fondo del tubo e sfugge lateralmente. Si può, in questo modo, congelare la maggior parte dell'acqua del calorimetro. Quando lo strumento è lasciato per un tempo sufficiente nel recipiente con la neve, la temperatura del ghiaccio si innalza a  $0^{\circ}$  e lo strumento è pronto per il funzionamento. Si può fare un gran numero di esperienze una volta che l'acqua è stata congelata.

**METODO DELLE MESCOLANZE.** Il secondo metodo calorimetrico è comunemente detto *metodo delle mescolanze*. È il nome dato a tutti i procedimenti che consistono nel misurare la quantità di calore che emette un corpo per l'aumento di temperatura di un altro corpo che assorbe questo calore. Il mezzo più sicuro per far sì che il calore emesso da uno dei corpi passi solo nell'altro corpo, consiste nel mescolare i due corpi, ma lo si può fare in molti dei casi nei quali ora il metodo è tuttavia applicabile.

Spiegheremo questo metodo con qualche esperienza che il lettore può ripetere senza uno strumento speciale. Esperienze grossolane di questo tipo accrescono l'interesse verso l'argomento, e danno, per quanto riguarda la precisione e l'uniformità dei fenomeni naturali rispetto all'inesattezza e incertezza delle nostre osservazioni, una fiducia maggiore di quella ispirata dalla lettura dei libri o anche dall'osservazione delle esperienze di laboratorio accuratamente preparate.

Supporrò che il lettore possieda un termometro; ne immergerà il bulbo nei liquidi di cui si vuole valutare la temperatura. Supporrò pure che il termometro sia graduato in gradi Fahrenheit.

Per confrontare gli effetti del calore sull'acqua e sul piombo, bisogna prendere una striscia di un foglio di piombo, pesante per esempio 500 *grammi*, e la arrotoliamo a forma di spirale allentata in modo che, se immersa nell'acqua, possa circolare liberamente tutto attorno.

Ci si dota di un recipiente di forma opportuna, e tale che il rotolo di piombo, posto nel recipiente, possa essere ricoperto con mezzo litro di acqua.

Si sospende il piombo a una corda sottile e lo si immerge in un tegame con acqua bollente, di cui si prolunga l'ebollizione finché il pezzo di piombo raggiunge la temperatura dell'acqua. Mentre si procede a questa operazione, si pesano 500 *grammi* di acqua fredda di cui si misura la temperatura con il termometro. Si ritira allora il rotolo di piombo dall'acqua bollente, mantenendolo nel vapore affinché l'acqua sia raccolta, poi lo si immerge il più rapidamente possibile nell'acqua fredda del recipiente. Per mezzo della corda che serve a sostenerlo, lo si può agitare nell'acqua in modo da metterlo a contatto con parti differenti dell'acqua e per impedirgli di riscaldare direttamente le pareti del recipiente.

Di quando in quando, per mezzo del termometro, si misura la temperatura dell'acqua. Dopo qualche minuto, la temperatura dell'acqua cessa di aumentare; si può allora interrompere l'esperienza e passare ai calcoli.

Suppongo che, per fissare le idee, la temperatura dell'acqua, prima di immergere il piombo, sia di  $57^{\circ} F$  e che la temperatura finale, quando il piombo non cede più calore, sia di  $62^{\circ} F$ . Se adottiamo come unità di calore la quantità che innalzerebbe di  $1^{\circ}$  la temperatura dell'acqua a  $60^{\circ} F$ , la quantità di calore ceduta dal piombo all'acqua sarà di cinque unità.

Poiché il piombo è rimasto immerso per un certo tempo prima nell'acqua bollente, poi nel vapore, si deve pensare che la sua temperatura originaria fosse di  $212^{\circ} F$  (lo si verificherà del resto con il termometro). Durante l'esperienza il piombo si è raffreddato di  $150^{\circ} F$  e ha ceduto all'acqua 5 unità di calore. Così la differenza tra le quantità di calore posseduto dal piombo a  $212^{\circ}$  e a  $62^{\circ}$  è di 5 unità; vale a dire la stessa quantità di calore che porterà la temperatura di 500 grammi di acqua da  $57^{\circ}$  a  $62^{\circ}$  eleverà da  $62^{\circ}$  a  $212^{\circ}$  la temperatura di 500 grammi di piombo. Se ammettiamo, sebbene tutto sia stato fatto con precisione, che la quantità di calore necessaria per scaldare il piombo è la stessa per ogni grado di innalzamento della temperatura, possiamo allora dire che la quantità di calore necessaria per innalzare di  $5^{\circ}$  la temperatura del piombo, è la trentesima parte della quantità di calore necessaria per innalzare di  $5^{\circ}$  la temperatura dell'acqua.

Abbiamo così stabilito un confronto tra gli effetti del calore sul piombo e sull'acqua. Abbiamo trovato che la stessa quantità di calore innalzerà la temperatura del piombo di un numero di gradi 30 volte più grande del numero di gradi di cui eleverebbe la temperatura dell'acqua, e ne abbiamo dedotto che per produrre un cambiamento moderato della temperatura del piombo, serve  $1/30$  del calore necessario per produrre lo stesso cambiamento su un uguale peso di acqua.

Essendo generalmente l'acqua presa come termine di confronto, quanto prima stabilito si esprime in modo più conciso dicendo che il calore specifico del piombo è di  $1/30$ .

Ciò implica che, quando pesi uguali di mercurio e di acqua sono mescolati insieme, la temperatura risultante non è la media delle temperature dei due corpi, proprietà già nota a Boerhaave e a Fahrenheit. Il Dr. Black, tuttavia, è stato il primo a dare la spiegazione di questo fenomeno, e di molti altri. Egli ha mostrato che l'effetto della stessa quantità di calore, per quanto riguarda l'innalzamento della temperatura, dipende non solo dalla quantità di materia dei corpi, ma anche dalla natura stessa dei corpi. Il Dr. Irvine, allievo e collaboratore di Black, diede a questa proprietà il nome di *capacità per il calore*. L'espressione di *calore specifico* fu in seguito introdotta da Gadolin, nel 1784.

Credo che uniformandoci all'uso, possiamo definire questi termini in un modo molto preciso come segue.

#### DEFINIZIONE DELLA CAPACITÀ CALORIFICA.

DEFINIZIONE. *La capacità calorifica di un corpo è il numero di unità di calore necessarie per innalzare di  $1^{\circ}$  la temperatura di questo corpo.*

Possiamo applicare l'espressione capacità calorifica a un corpo particolare come un recipiente in rame; la capacità calorifica dipende quindi dal peso così come dalla natura della sostanza. Si esprime spesso la capacità di un corpo particolare attraverso la quantità di acqua che possiede la stessa capacità.

Possiamo così applicare l'espressione in questione a una sostanza, come il rame. In questo caso supponiamo che si tratti dell'unità di massa della sostanza.

#### DEFINIZIONE DEL CALORE SPECIFICO.

DEFINIZIONE. *Il calore specifico di un corpo è il rapporto tra la quantità di calore necessaria per innalzare di  $1^{\circ}$  la sua temperatura e la quantità di calore necessaria per innalzare di  $1^{\circ}$  la temperatura di un uguale peso di acqua.*

Il calore specifico è pertanto il rapporto di due grandezze ed esso si esprime con lo stesso numero per ogni unità impiegata dall'osservatore e per ogni scala termometrica adottata.

È importante comprendere bene che le espressioni capacità calorifica e calore specifico non hanno altro significato che quello contenuto nelle definizioni precedenti.

Irvine ha contribuito, con un gran numero di misure, a stabilire il fatto che la quantità di calore che un corpo assorbe o cede, dipende dal prodotto della sua capacità calorifica per il numero di gradi di cui la sua temperatura si alza o si abbassa. Si è spinto sino a dire che tutta la quantità di calore contenuta in un corpo è uguale alla sua capacità moltiplicata per la temperatura totale del corpo calcolata a partire da un punto che chiamò zero assoluto. Ciò torna a dire che la capacità calorifica non cambia dalla temperatura data del corpo fino allo zero assoluto. L'esattezza di questa affermazione non è mai stata confermata dall'esperienza, e si stabiliscono facilmente le sue inesattezze, mostrando che i calori specifici della maggior parte dei liquidi e dei solidi sono diversi a differenti temperature.

I risultati di Irvine, e di altri che dopo di lui hanno prodotto calcoli fondati su questa ipotesi, non solo non offrono alcun valore, ma sono pure in contraddizione tra loro.

Ritorniamo ora all'esperienza fatta sul piombo e sull'acqua e mostriamo come si può procedere più esattamente tenendo conto di tutte le circostanze. Ho dapprima evitato questa complicazione, essendo il mio scopo quello di chiarire innanzitutto la nozione di *Calore specifico*.

Nella prova che abbiamo descritto, ammettiamo, non solo che tutto il calore che si trasferisce dal piombo sia assorbita dall'acqua, ma che l'acqua non ne abbia ceduto fino al termine dell'esperienza, quando le temperature dell'acqua e del piombo sono divenute uguali.

Quest'ultima ipotesi non può essere completamente esatta perché l'acqua contenuta in un recipiente di un certo tipo, comunica una parte del suo calore al recipiente, inoltre ne perde un'altra parte per evaporazione dalla superficie libera, ecc.

Questa perdita di calore non avviene se è possibile trovare un recipiente formato da un corpo assolutamente non conduttore di calore. Ma alcuni dei corpi utilizzati per i recipienti non possono essere considerati, anche approssimativamente, come non conduttori di calore. E se usiamo un recipiente che è un cattivo conduttore, è molto difficile, anche con calcoli più laboriosi, determinare la quantità di calore assorbita dal recipiente durante l'esperienza.

Sarebbe meglio utilizzare un recipiente buon conduttore di calore, con piccola capacità calorifica, per esempio un recipiente in rame o in argento molto sottile; si impedisce a questo strumento di perdere rapidamente il suo calore, levigando la superficie esterna, ed evitando che essa tocchi una massa metallica importante; per ottenere ciò si dota il recipiente di supporti bucherellati e lo si pone in un recipiente metallico la cui superficie interna sia liscia.

Si può così ottenere che il calore sia rapidamente distribuito tra l'acqua e il recipiente, che assumono temperature quasi uguali, mentre la perdita di calore, dal recipiente, avviene lentamente. Del resto una tale velocità può essere calcolata, quando si conosce la temperatura del recipiente e quella dell'aria esterna.

A questo scopo, e se vogliamo eseguire una esperienza molto precisa, dobbiamo in primo luogo determinare, mediante un'esperienza speciale, la capacità calorifica del recipiente. Introduremo, per questo, nel recipiente un litro di acqua calda di cui determineremo la temperatura ogni minuto e nello stesso tempo, con un altro termometro, misureremo la temperatura dell'aria nella stanza. Otterremo così una serie di osservazioni da cui potremo dedurre la velocità di raffreddamento a diverse temperature e valutare la velocità di raffreddamento quando la temperatura del recipiente è di  $1^\circ$ ,  $2^\circ$ ,  $3^\circ$ , ecc, più elevata di quella dell'aria; allora conoscendo la temperatura del recipiente in diverse fasi dell'esperienza, saremo in grado di calcolare la perdita di calore subita dal recipiente, dovuta al raffreddamento durante la durata dell'esperienza.

Ma vi è un metodo molto più semplice, per eliminare tutte queste difficoltà. Questo metodo consiste nel fare due esperienze: la prima con il piombo, è quella che abbiamo descritto; la seconda con l'acqua calda. In questa seconda esperienza bisogna fare in modo che le circostanze da cui dipende la perdita di calore siano il più possibile simili a quelle che si presentano quando si opera sul piombo.

Per esempio, supponiamo che il peso specifico del piombo sia uguale a undici volte quello dell'acqua. Se, invece di 500 grammi di piombo impieghiamo un peso d'acqua undici volte minore, il volume dell'acqua sarà lo stesso di quello del piombo, e la profondità dell'acqua nel recipiente sarà ugualmente aumentata per l'aggiunta dell'acqua o di quella del piombo.

Se supponiamo che il calore specifico del piombo sia  $1/30$  di quello dell'acqua, ne risulterà che il calore liberato da 500 grammi di piombo raffreddandosi di  $150^\circ F$ , sarà uguale al calore liberato da un peso d'acqua undici volte minore, raffreddantesi di  $55^\circ F$ .

Ne segue che se prendiamo questo peso d'acqua a una temperatura che supera di  $55^\circ$  quella finale  $62^\circ F$ , cioè di  $117^\circ$ , e se versiamo quest'acqua nel recipiente, contenente, come in precedenza, dell'acqua a  $57^\circ F$ , sappiamo che il livello dell'acqua si innalzerà come quando si introduce il piombo nel recipiente, e sappiamo inoltre che la temperatura raggiungerà pressapoco lo stesso punto. La sola differenza tra queste due esperienze, per ciò che riguarda la perdita di calore, è che l'acqua calda innalzerà la temperatura dell'acqua fredda, in un tempo molto più breve rispetto al piombo; cioè, se osserviamo la temperatura nello stesso momento, dopo la mescolanza, nei due casi la perdita per raffreddamento sarà maggiore con l'acqua calda che con il piombo caldo.

Attraverso questo metodo evitiamo la principale delle difficoltà che si manifesta nella maggior parte delle esperienze comparative necessarie. Invece di fare una sola esperienza nella quale il raffreddamento del piombo è confrontato con il riscaldamento dell'acqua e del recipiente, ivi compresa una perdita di calore incognita all'esterno del recipiente, facciamo due esperienze; il riscaldamento del recipiente e la perdita totale di calore restano all'incirca le stesse, ma il calore è fornito, in un caso dal piombo caldo, e nell'altro caso, dall'acqua calda. Il lettore può confrontare questo metodo con la doppia pesata inventata da Padre Amiot, ma comunemente noto sotto il nome di Borda. Con questo metodo il corpo che si vuole pesare, e poi i pesi sono posti su uno stesso piatto, mentre il carico serve solo per l'equilibrio.

Illustreremo questo metodo confrontando i fenomeni di riscaldamento dell'acqua sotto l'azione del vapore e quello dell'acqua calda. Prendiamo uno scaldino riempito d'acqua e sigilliamo il coperchio con un poco di farina mescolata con acqua. Adattiamo al becco dello scaldino un tubo di caucciù assai corto, chiuso da un pezzo in ferro bianco o in vetro. Facciamo poi bollire l'acqua, e quando il vapore fuoriesce liberamente dall'estremità del tubo, immergiamo questa estremità nell'acqua fredda: constateremo allora che il vapore si condensa rapidamente, e che ogni bolla di vapore, uscendo, scompare con un rumore acuto e vibrante.

Dopo aver familiarizzato con il carattere generale di questa esperienza sulla condensazione del vapore, possiamo poi procedere alla misura del calore ceduto all'acqua. Per questo scopo, poniamo un poco di acqua

fredda, circa 5000 grani, nel recipiente. Pesiamolo in queste condizioni, e rileviamo la temperatura dell'acqua. Poi, mentre il vapore fuoriesce liberamente dall'estremità del tubo, immergiamo questa estremità nell'acqua per condensare il vapore, e, dopo un certo tempo ritiriamolo il tubo. Osserviamo di nuovo la temperatura e pesiamo il recipiente.

Prendiamo nota anche della durata dell'esperienza.

Sia il peso originario uguale a 5000 grani<sup>2</sup>

Il peso dopo la condensazione uguale a 5100 grani

Quindi il peso del vapore condensato è uguale a 100 grani

Temperatura iniziale dell'acqua  $55^{\circ} F$

Temperatura alla fine dell'esperienza  $77^{\circ} F$

Innalzamento della temperatura  $22^{\circ} F$

Facciamo ora una seconda esperienza analoga alla prima, ma invece di usare il vapore, impieghiamo l'acqua calda per produrre l'innalzamento della temperatura. In pratica, è impossibile fare in modo che le stesse condizioni restino esattamente verificate, ma dopo qualche tentativo, possiamo giungere ad ottenere condizioni assai simili.

Così, è facile ottenere lo stesso peso dell'acqua, cioè 5000 grani; ma supporremo che la temperatura sia di  $56^{\circ}$  invece di  $55^{\circ}$ . Verseremo allora dell'acqua a una temperatura di  $176^{\circ 3}$ , gradualmente, in modo che la durata dell'esperienza sia la stessa della precedente, e troveremo che la temperatura si innalza a  $76^{\circ}$  e il peso a 6000 grani. Di conseguenza 1000 *gr* di acqua raffreddata di  $100^{\circ}$  innalzeranno la temperatura dell'acqua e del recipiente di  $20^{\circ} F$ .

Ammettendo che il calore specifico dell'acqua sia lo stesso a tutte le temperature, ciò che non è quasi mai completamente vero, la quantità di calore ceduta dall'acqua nella seconda esperienza è uguale a quella che innalzerebbe di  $1^{\circ}$  la temperatura di 100000 grani.

Nell'esperienza fatta sul vapore, le temperature erano quasi uguali, ma l'innalzamento di temperatura è stato maggiore, nella proporzione  $22^{\circ}$  a  $20^{\circ}$ . Di conseguenza possiamo concludere che la quantità di calore liberata nel caso del vapore, è maggiore, nella proporzione di  $22^{\circ}$  a  $20^{\circ}$ , della quantità emessa nel secondo caso.

Quindi la quantità di calore ceduta dal vapore è uguale a quella che innalzerebbe di  $1^{\circ}$  la temperatura di 110000 grani di acqua.

Ma quella comprende la condensazione del vapore e il successivo raffreddamento. Teniamo conto dapprima del calore ceduto dai 100 grani d'acqua a  $212^{\circ} F$ . Il raffreddamento è di  $135^{\circ}$ , ciò che corrisponde a una quantità di calore che innalzerebbe di  $1^{\circ}$  la temperatura di 13500 grani d'acqua. Ma l'effetto totale è di 110000 grani di tipo tale che la condensazione da sola eleverebbe di  $1^{\circ}$  la temperatura di  $96500 = 110000 - 13500$  grani d'acqua. Così ogni grano di vapore dà molto calore per innalzare di  $1^{\circ} F$ , 965 grani di acqua, o di  $1^{\circ}$  centigrado la temperatura di 536 grani di acqua.

Fu Black che nel 1757, per primo stabilì chiaramente che il vapore alla temperatura di ebollizione cede una grande quantità di calore quando si condensa nell'acqua alla stessa temperatura, e quindi che per convertire in vapore dell'acqua alla temperatura di ebollizione, bisogna trasferirle una grande quantità di calore.

Black ha espresso ciò dicendo che il *calore latente* del vapore è di  $965^{\circ} F$ . Questa espressione è ancora in uso, e significa solo quanto è definito.

Tuttavia Black e molti dei suoi successori supposero che il calore fosse una sostanza che, col riscaldamento di un corpo, diviene valutabile, e che, anche se lo stesso non è avvertito dalla mano o constatato dal termometro, esiste tuttavia nel corpo allo stato latente o nascosto. Black suppose che la differenza tra l'acqua calda e il vapore consiste nel fatto che il vapore contiene molto più calorico dell'acqua calda, di modo che lo si può considerare come una miscela d'acqua e di calorico; ma poiché questo calorico addizionale non produce alcun effetto sulla temperatura, ma si tiene nascosto nel vapore, pronto ad apparire, quando si condensa, chiamò calore latente questa parte di calore.

Apprezzando il valore scientifico della scoperta di Black sul calore latente e il suo modo di esprimerla, dobbiamo ricordare che lo stesso Black scoprì nel 1754 che le bolle che si formano quando il marmo è posto in un acido sono formate da una sostanza reale, diversa dall'aria. Questa sostanza allo stato libero, è simile in apparenza all'aria; quando è fissata, può trovarsi nei liquidi e nei solidi. A questa sostanza che chiamiamo ora anidride carbonica, Black diede il nome di aria fissata (*fixed air*). È il primo corpo gassoso distintamente riconosciuto in quanto tale. Altri tipi di gas sono stati poi scoperti e l'impulso dato alla chimica dall'estensione di questa scienza ai corpi di una materia molto tenue è stato così grande che la maggior parte degli scienziati dell'epoca credettero che il calore, la luce, l'elettricità e l'elettromagnetismo, se non la stessa forza vitale sarebbero prima o poi state aggiunte alla lista di questi corpi. Ma, osservando tuttavia che i gas sono pesanti, mentre la presenza di questi agenti non può essere valutata con la bilancia, quelli che li consideravano sostanze li chiamarono sostanze imponderabili, e qualche volta, a causa della loro mobilità, fluidi imponderabili.

<sup>2</sup>circa 300 grammi.

<sup>3</sup>circa  $80^{\circ}$  centigradi.

L'impiego di queste espressioni materialiste, applicate al calore, fu sviluppato e incoraggiato dall'analogia tra gli stati liberi e fissi dell'anidride carbonica da una parte, e gli stati misurabili e latenti del calore dall'altra. È evidente che uno stesso modo di concepire questi fenomeni condusse gli elettrici alla nozione di elettricità mascherata o dissimulata, nozione che sopravvive ancora oggi, e che non è così facile *liberare* dalla sua connotazione errata, come l'espressione *calore latente*.

Vale la pena rimarcare che Cavendish, sebbene<sup>4</sup> fosse uno dei più grandi chimici inventori del suo tempo, non volle ammettere l'espressione *calore latente*. Preferì parlare della produzione del calore al condensarsi del vapore. È questa una espressione che non si accorda con la nozione del calore come materia. Obiettò al termine impiegato da Black che esso si riferisce «a una ipotesi che riposa sulla supposizione che il calore dei corpi è dovuto al fatto che essi conterrebbero una quantità più o meno grande di una sostanza detta la materia del calore; e, aggiunge Cavendish, siccome ritengo più probabile l'opinione di Sir Isaac Newton che il calore è legato ai moti interni delle particelle dei corpi, preferisco impiegare l'espressione: il calore è generato».

Non avremo timore di cadere in errore se consideriamo l'espressione calore latente con questo significato:

DEFINIZIONE. *Il calore latente è la quantità di calore che deve essere ceduto a un corpo in uno stato assegnato, per farlo passare a un altro stato senza variare la sua temperatura.*

Con ciò riconosciamo il fatto che, quando il calore è ceduto a un corpo, esso può agire in due modi: cambiando il suo stato, innalzando la sua temperatura e, in certi casi, può agire cambiando lo stato di un corpo senza variarne la temperatura.

I casi più importanti nei quali il calore si comporta così sono i seguenti:

- (1) La trasformazione dei corpi solidi in liquidi. È la fusione o liquefazione. Nel fenomeno inverso di congelamento o solidificazione, si libera una uguale quantità di calore.
- (2) La trasformazione dei liquidi (o solidi) in gas. È il fenomeno dell'evaporazione, e il fenomeno inverso è detto condensazione.
- (3) Quando un gas si dilata, la temperatura non rimane costante, se gli si cede calore. E questo, definito in modo razionale, può prendere il nome di calore latente di espansione.
- (4) Vi sono molti cambiamenti chimici accompagnati da produzione o scomparsa di calore.

In tutti i casi precedenti, la quantità di calore che il corpo assorbe o cede può essere misurata, e per esprimere il risultato di questa operazione in forma idonea, possiamo usare l'espressione: calore latente necessario per effettuare un cambiamento nel corpo.

Dobbiamo ricordare con precisione che tutto ciò che sappiamo sul calore non è altro che ciò che si trasferisce quando esso si trasmette da un corpo ad un altro. Non dobbiamo supporre che il calore, dopo essere stato assorbito da una sostanza, esista sotto forma di calore in questa sostanza. L'impossibilità di fare una tale supposizione, ci sarà confermata ampiamente quando dimostreremo che il calore può essere trasformato in *qualcosa* che non è calore, benché possa essere generato da *qualcosa*.

Il metodo di Regnault, che consiste nel far passare attraverso il calorimetro grandi quantità di calore, sarà descritto trattando le proprietà dei gas. Il metodo del *Raffreddamento* sarà esaminato nel capitolo sull'*Irraggiamento*.

---

<sup>4</sup>Maxwell introduce in effetti le scoperte chimiche che hanno consolidato la nozione del calore considerato come sostanza. Nota del traduttore francese

## PRINCIPI ELEMENTARI DI DINAMICA

Nella prima parte di questo trattato, ci siamo limitati a spiegare i metodi di misura delle temperature dei corpi, cioè la termometria, e i metodi di misura delle quantità di calore assorbite o liberate da un corpo, cioè la calorimetria. Questi due argomenti rappresentano il fondamento dello studio dei fenomeni calorifici; ma non possiamo completamente procedere in questo studio senza ricorrere alle nozioni studiate nella meccanica, poiché il calore e la forza meccanica possono agire nello stesso tempo sullo stesso corpo, e il risultato totale dipende da queste due azioni. Mi propongo, di conseguenza, di richiamare per il lettore alcuni principi della Dinamica, indispensabili prima di affrontare lo studio della scienza del calore, principi che interverranno necessariamente quando si passa dallo studio di fenomeni di ordine puramente termico, come quelli che abbiamo considerato fino ad ora, allo studio dei fenomeni che implicano pressioni e dilatazioni. Questi principi permetteranno al lettore di procedere allo studio della termodinamica pura, nella quale si deducono da principi puramente dinamici le relazioni tra i fenomeni termici.

La tappa più importante nel progresso di ogni scienza, è la misura delle grandezze. Quelle la cui curiosità è soddisfatta dall'osservazione pura e semplice di ciò che si produce, hanno talvolta reso servizi dirigendo l'attenzione di altri sui fenomeni che essi stessi avevano osservato; ma noi dobbiamo il maggiore progresso nelle nostre conoscenze a coloro che cercarono di trovare le leggi quantitative dei fenomeni.

Così in ogni scienza, vi è uno strumento di precisione, che può servire da simbolo materiale; ogni scienza deve i suoi progressi allo strumento che permette agli osservatori di calcolare i risultati ai quali sono stati portati. In astronomia, vi è il cerchio graduato, in chimica la bilancia, nella scienza del calore, il termometro, mentre l'intero sistema della vita civilizzata può essere simbolicamente rappresentato da un metro, una serie di pesi, e un orologio. Convien pertanto presentare alcune osservazioni preliminari sulla misura delle grandezze.

Ogni grandezza si esprime mediante un'espressione composta di due elementi, l'uno il nome proprio, e l'altro il nome di una cosa della stessa specie della grandezza da misurare, ma avente un certo valore preso come termine di confronto; è l'unità.

È così che parliamo di due giorni, di quarantotto ore.

Ognuna di queste espressioni comprende una parte numerica e una denominativa, essendo la parte numerica un numero, intero o frazionario, e la parte denominativa il nome di una cosa, che deve essere presa tante volte quante indicate dal numero.

Se la parte numerica è il numero *uno*, allora la grandezza è la stessa che serve da confronto; è il caso di quando parliamo di un libro, di un centimetro, o di un giorno. Una grandezza la cui parte numerica è il numero uno è detta una unità. Quando la parte numerica è un altro numero, si dice che la grandezza è rapportata a quella che è detta l'unità.

In tutti i casi, l'unità è della stessa specie della grandezza che si esprime per mezzo di detta unità.

In molti casi, si impiegano più unità dello stesso tipo, come chilometro, metro, decimetro, e centimetro tra le misure di lunghezza; metro cubo, litro, centimetro cubo, tra le misure di capacità; vi sono inoltre diverse unità adottate dalle diverse provincie e nei diversi mestieri di una stessa nazione.

Quando una quantità rapportata a una unità, deve essere rapportata ad un'altra unità, bisogna ricercare quante volte la seconda unità è contenuta nella prima, e moltiplicare questo numero di volte per il numero dato.

Così la parte numerica dell'espressione della stessa grandezza varia in ragione inversa dell'unità alla quale essa è riferita, come nell'esempio citato prima: due giorni e quarantotto ore; queste due espressioni significano la stessa cosa.

Vi sono molte grandezze che possono essere definite con l'aiuto di grandezze di un altro tipo. Procedere così, vuol dire fare uso di grandezze derivate. Per esempio, dopo che abbiamo fissato l'unità di lunghezza, possiamo definire, grazie ad essa, non solo le lunghezze ma anche l'area di una superficie qualunque e il contenuto di un volume. A questo scopo, se il metro è l'unità di lunghezza, costruiamo (Euclide, libro I, prop. 46) un quadrato il cui lato sia uguale a un metro, ed esprimiamo tutte le aree tramite questo metro quadrato. Costruendo un cubo il cui spigolo sia uguale a un metro, abbiamo definito il metro cubo come misura di capacità.

Esprimiamo così la velocità in chilometri all'ora, o in metri al secondo, ecc.

In effetti, tutte le grandezze che ci interessano, nella dinamica, possono essere espresse tramite unità derivate dalle tre unità fondamentali, la lunghezza, la massa e il tempo.

## CAMPIONE DI LUNGHEZZA

È così importante per gli uomini determinare con precisione queste tre unità, che lo stesso Stato si è incaricato di questo compito per mezzo di campioni materiali, conservati con la massima cura. Per esempio, in Inghilterra, è stato tradotto in legge dal Parlamento<sup>1</sup> che "il campione autentico della yarda, sarà, a una temperatura di  $62^{\circ} F$ , la linea retta o distanza tra due punti medi di due linee trasversali tracciate su due cavicchi di oro fissati su una barra di bronzo, proprio quelli depositate al ministero delle finanze e in caso di smarrimento dovrà essere rifatta per mezzo delle sue copie".

Le copie ufficiali alle quali si fa allusione sono quelle conservate alla Monnaie Royale, alla società Reale di Londra, all'Osservatorio Reale di Greenwich, al Palazzo Nuovo a Westminster. Altre copie sono state fatte con la massima cura, e tutte le misure di lunghezza devono essere ad esse riferite.

La lunghezza del campione parlamentare è stata scelta in modo da essere uguale, il più esattamente possibile, a quella dei migliori campioni di yarda in uso in Inghilterra.

Lo Stato ha di conseguenza cercato di mantenere il campione nella sua lunghezza originaria, e in virtù della sua autorità, ha determinato la dimensione reale di questo campione con tutta la precisione di cui la scienza moderna è capace.

Il metro deriva la propria autorità, come campione di lunghezza, da una legge della Repubblica francese del 1795.

Rappresenta la distanza tra le estremità di una verga di platino, fatta da Borda, posta alla temperatura del ghiaccio fondente. Questa distanza è stata adottata senza rapporto con nessuna delle antiche misure usate in Francia. Il metro è stato progettato per essere una misura universale e non solo nazionale, ed è stato ricavato dalle misure di Delambre e Méchain per stabilire la dimensione della terra. La distanza tra polo ed equatore, misurata sulla superficie terrestre è quasi uguale a dieci milioni di metri. Se, tuttavia, dal progresso della geodesia, si ottenesse più tardi un risultato differente da quello di Delambre, il metro non sarebbe modificato, ma si esprimerà in metri il nuovo risultato. Il campione ufficiale di lunghezza, non è quindi basato sul globo terrestre, ma sulla verga di platino di Borda, che è certamente più suscettibile di una misura esatta.

Il valore del sistema di misure francesi non dipende tanto dalla grandezza assoluta delle unità adottate ma dal fatto che tutte le unità della stessa natura sono legate tra loro da un sistema decimale di moltiplicazione e di divisione. Così questo sistema, sotto il nome di sistema metrico, si è molto esteso e vi si fa ricorso anche negli stati dove l'antico sistema nazionale di misura era stato definito con precisione.

Il metro è uguale a 39 pollici inglesi, 37043.

## UNITÀ DI MASSA

Conformemente all'atto prima citato, un peso di platino segnato: "P. S. 1844, 1*lb*" e depositato al Bureau de l'Echiquier (Ministero delle finanze) "sarà la misura di peso legale e autentica, e sarà denominato la libra campione imperiale e sarà tenuto per la sola unità di misura dei pesi dovendo servire a determinare, valutare e verificare tutti gli altri pesi e altre misure ad essi connesse, e un grano sarà uguale alla 7000 – *esima* parte di una tale libra, e 5760 grani formeranno una libra. Se in un periodo successivo qualunque la detta libra campione imperiale verrà persa, o in qualunque modo distrutta, mutilata, o danneggiata, i componenti della commissione delle finanze di Sua Maestà potranno rifare il campione prendendo per base o adottando una qualunque delle copie già menzionate, o quelle tra loro che potranno essere utilizzate per tale scopo".

La costruzione di questo campione è stata assegnata al professor W. H. Miller che ha fornito un resoconto dei metodi impiegati, in una memoria<sup>2</sup> e che può essere citato come modello di precisione scientifica.

Il campione francese per la massa è il chilogrammo degli archivi, di platino e costruito da Borda, e rappresentante la massa di un decimetro cubo di acqua distillata alla temperatura di  $4^{\circ}$ .

La determinazione della densità dell'acqua è una operazione che richiede grande cura; le differenze tra i risultati ottenuti dagli sperimentatori più abili, per quanto piccole, sono mille volte più grandi delle differenze tra i risultati di un confronto di campioni, confronto fatto per mezzo di pesate. Le differenze tra i valori della densità dell'acqua, trovate da sperimentatori scrupolosi, valgono fino a un millesimo del valore totale mentre il metodo impiegato nelle pesate non ammette che un errore superiore a  $1/5000000$ .

Così le unità francesi, benché destinate originariamente a rappresentare certe grandezze naturali, si possono considerare ora solo come unità arbitrarie, le cui copie devono essere ottenute tramite un confronto diretto. Il sistema francese, o sistema metrico, ha il vantaggio di una applicazione uniforme della suddivisione decimale. È pure comodo, in molti casi, ricordare che un metro cubo pesa una tonnellata, un decimetro cubo, un chilogrammo, un centimetro cubo un grammo, e un millimetro cubo un milligrammo, essendo l'acqua alla sua densità massima a  $4^{\circ}$ .

Nel 1826, l'unità inglese di massa è stata definita dicendo che un pollice cubo di acqua a  $62^{\circ} F$  contiene 252,458 grani. Benché questa non sia più una definizione legale, possiamo approssimativamente ammettere,

<sup>1</sup>18 e 19 Vicr. c. 72, 30 luglio 1855.

<sup>2</sup>Phil. Trans. 1856, p. 753

che il pollice cubo d'acqua pesa circa 252,5 grani, che un piede cubo pesa circa 1000 once, e che un metro cubo pesa circa tre quarti di tonnellata. Tra queste stime, la seconda è la più approssimata.

Il professor Miller ha confrontato le unità francesi e inglesi, e ha trovato che il chilogrammo degli Archivi è uguale a 15432,34874 grani.

Secondo questa definizione legale, si vede che ciò che generalmente è chiamato peso campione, è un certo pezzo di platino, cioè un corpo particolare e la quantità di materia che contiene è una libbra o un chilogrammo, così definito dallo Stato.

Il peso propriamente detto, cioè la tendenza di un corpo a muoversi verso il basso, non è invariabile, poiché dipende dalla regione in cui il corpo si trova. Il peso è maggiore ai poli che all'equatore e maggiore al livello del mare che in cima a una montagna.

Ciò che è realmente invariabile è la quantità di materia del corpo, o detta, in linguaggio scientifico, la massa del corpo. Anche nelle operazioni commerciali, ciò che si cerca di conoscere pesando le mercanzie, è la quantità di materia, e non la forza che spinge il corpo a cadere.

Infatti, i soli casi della vita ordinaria dove sia utile conoscere il peso considerato come forza, si presentano quando cerchiamo di valutare la forza necessaria per sollevare o trasportare certi corpi o quando dobbiamo edificare una costruzione che deve sopportare certi carichi. In tutti gli altri casi la parola peso, deve essere presa nel senso di *"quantità di materia misurata da una pesata, fatta con i pesi campione"*.

Esiste su questo argomento una grande confusione nel linguaggio comune, e una confusione ancora maggiore si è introdotta in meccanica dove si definisce il peso come una forza, invece di definirlo, come l'abbiamo spiegato, da un certo corpo di platino, o di un altro tipo di sostanza di massa uguale a quella del corpo in platino. Così penso che varrebbe la pena dedicare qualche pagina a definire esattamente ciò che significano le parole: libbra e chilogrammo.

## UNITÀ DI TEMPO

Tutte le nazioni hanno tratto la loro misura del tempo dai moti dei corpi celesti. Il movimento di rotazione della terra attorno al proprio asse è uniforme; anche gli astronomi lo impiegano sotto il nome di *tempo siderale*. Il sistema di misura del tempo nel quale un giorno è uguale alla durata della rivoluzione della terra attorno al suo asse, o più esattamente all'intervallo tra due passaggi successivi al meridiano della prima stella di Béliér.

Il tempo solare è basato sulle indicazioni del quadrante solare e non è uniforme. Si chiama tempo solare medio una misura uniforme del tempo che concorda con la durata annuale della rivoluzione della terra attorno al sole; è questo il tempo che indica un orologio esatto. Un giorno solare è più lungo di un giorno siderale. In tutte le ricerche fisiche si impiega il tempo solare medio, e si prende generalmente la seconda per unità di tempo. Quelli solo che si sono resi maestri nei metodi di ragionamento della meccanica possono ben comprendere qual è il fondamento dell'uguaglianza di due durate. Mi limiterò qui a richiamare che il confronto, per esempio, tra la lunghezza di un giorno reale e la lunghezza di un giorno, da tremila anni, richiede uno studio che ha realmente uno scopo, e che la durata relativa di questi due giorni può essere determinata entro una piccola frazione di secondo. Ciò mostra che il tempo, benché lo consideriamo come la successione dei nostri stati di coscienza, è suscettibile di misura indipendentemente, non solo dei nostri stati mentali, ma anche da un fenomeno particolare qualunque.

## MISURE FONDATE SULLE TRE UNITÀ FONDAMENTALI

Nella misura di grandezze di tipo differente da quella delle tre unità fondamentali, possiamo, sia adottare una nuova unità indipendente per ogni nuova grandezza, sia tentare di definire una unità opportuna basata sulle unità fondamentali.

Nel secondo caso, impiegare, come si dice, un sistema di unità. Per esempio se abbiamo adottato il piede come unità di lunghezza, l'unità sistematica di capacità è il piede cubo.

Il *gallone* che è una misura legale in Inghilterra, non è una misura sistematica, poiché contiene il numero scomodo di 277,274 piedi cubi. Il gallone d'altronde non è definito dalla misura diretta del suo volume, ma dalla condizione che contiene dieci libbre d'acqua a 62° F.

DEFINIZIONE. DENSITÀ. - *La densità di un corpo è misurata dal numero di unità di massa nell'unità di volume della sostanza.*

Per esempio se il piede e la libbra sono presi come unità fondamentali, la densità è il numero di libbre contenute in un piede cubico. La densità dell'acqua è circa 62,5 libbre al piede cubo. Nel sistema metrico, è di una tonnellata per metro cubo, di un chilogrammo per litro, di un grammo per centimetro cubo, e di un milligrammo per millimetro cubo.

Impiegheremo qualche volta la parola rarefazione a significare l'inverso della densità, cioè il volume dell'unità di massa di una sostanza.

DEFINIZIONE. PESO SPECIFICO. - *Il peso specifico di un corpo è il rapporto tra la sua densità e quella di qualche sostanza, in genere l'acqua, presa come termine di paragone.*

Poiché il peso specifico di un corpo è il rapporto tra due quantità della stessa natura, è una grandezza numerica, e il suo valore resta lo stesso qualunque siano le unità particolari impiegate. Così, quando diciamo che il peso specifico del mercurio è circa 13,5, noi vogliamo dire che il mercurio è circa tredici volte e mezzo più pesante di un uguale volume di acqua, e questo fatto è indipendente dal modo in cui misuriamo la massa o il volume di due liquidi.

DEFINIZIONE. VELOCITÀ UNIFORME. - *La velocità di un corpo che si muove di moto uniforme, è misurata dal numero di unità di lunghezza percorse nell'unità di tempo.*

Così parliamo di una velocità di tanti piedi o di tanti metri al secondo.

DEFINIZIONE. MOMENTO. - *Il momento<sup>3</sup> di un corpo è misurato dal prodotto della velocità del corpo per il numero di unità di massa del corpo.*

FORZA. - *La forza è tutto ciò che cambia o tende a cambiare il moto di un corpo modificando sia la sua direzione sia la sua velocità; e una forza agente su un corpo è misurata dal momento che essa produce, lungo la propria direzione, nell'unità di tempo.*

L'unità della forza è la forza che, agendo sull'unità di massa nell'unità di tempo, gli comunicherà una velocità unitaria.

Il professor James Thomson ha proposto di impiegare la parola *poundal*<sup>4</sup> per designare l'unità di forza inglese. È la forza che, se agisse durante un secondo su una massa di una libbra, le comunicherebbe una velocità di un piede al secondo.

Nel sistema del centimetro-grammo-secondo, adottato dalla commissione delle unità dell'Associazione Britannica, l'unità di forza è la dyne. Una dyne agendo per un secondo su una massa di un grammo le comunicherà una velocità di un centimetro al secondo.

La forza peso a Londra, agendo su un corpo qualunque per un secondo, gli comunicherà una velocità di 32,1889 piedi al secondo. Di conseguenza il peso di una libbra a Londra è uguale a 32,1889 poundal.

A Parigi, la velocità di caduta di un corpo, al termine di un secondo, è di 980,868 centimetri al secondo. Di conseguenza il peso di un grammo a Parigi è uguale a 980,868 dyne.

È comodo, soprattutto quando tutte le nostre esperienze sono fatte nello stesso luogo, esprimere le forze nel peso di una libbra o di un grammo, che in tutti gli stati le prime misure delle forze furono fatte in questa maniera, e una forza fu definita come la forza esercitata da tante libbre, o tanti grammi. È solo per confrontare le misure fatte in diversi punti della terra che si scoprì che il peso di una libbra o di un grammo differisce nelle diverse località e dipende dall'intensità del peso, o attrazione della terra; di modo che per ottenere misure confrontabili, tutte le forze devono essere ricondotte ad una misura assoluta, o dinamica, come quella che esporremo. Distingueremo le misure delle forze basate sulla considerazione dei pesi sotto il nome di misure valutate in pesi. Per ridurre in misure assolute le forze espresse in peso, bisogna moltiplicare il numero indicante la forza in peso per l'intensità della gravità espressa in misura assoluta. Il valore dell'intensità della gravità è un numero molto importante in tutti i calcoli della scienza e lo si rappresenta in genere con la lettera  $g$ . Il numero  $g$  può essere definito in parecchi modi diversi ma equivalenti, come:

$g$  è un numero esprime la velocità di caduta acquisita da un corpo nell'unità di tempo<sup>5</sup>;

$g$  è un numero esprime il doppio della lunghezza della caduta di un corpo nell'unità di tempo;

$g$  è un numero esprime il peso dell'unità di massa in misura assoluta.

Si determina generalmente il valore di  $g$  in un luogo qualunque per mezzo del pendolo. Queste esperienze sono assai delicate, e la loro descrizione è al di fuori dello scopo di questo libro. Allo stato attuale delle nostre conoscenze il valore di  $g$  si ottiene per mezzo della seguente formula:

$$g = G (1 - 0,0025659 \cos 2\lambda \left\{ 1 - \left( 2 - \frac{3\rho'}{2\rho} \right) \frac{z}{r} \right\})$$

In questa formula  $G$  è l'intensità della gravità al livello medio del mare, alla latitudine di 45°:  $G = 32,1703$  poundals alla libbra, o 9,80533 dine per grammo.

$\lambda$  è la latitudine della località. La formula mostra che la gravità al livello del mare aumenta dall'equatore ai poli.

L'ultimo fattore della formula esprime, dai calcoli di Poisson l'effetto dell'altezza del luogo al di sopra del livello del mare, da cui risulta una diminuzione della gravità. Il simbolo  $\rho$  rappresenta la densità media di tutta la terra, che è probabilmente di circa 5,5 volte quella dell'acqua.  $\rho'$  rappresenta la densità media del suolo, sotto il punto di osservazione, densità che può essere valutata in circa 2,5 volte quella dell'acqua, di modo che possiamo scrivere con buona approssimazione:

$$2 - \frac{3\rho}{2\rho'} = 1,32$$

<sup>3</sup>Il momento è anche detto: quantità di moto. - Traduttore

<sup>4</sup>Vale a dire per l'aumento del momento, nell'unità di tempo,  $m \frac{dv}{dt}$  - Traduttore

<sup>5</sup>il numero  $g$  è l'accelerazione dovuta alla gravità, cioè l'aumento della velocità nell'unità di tempo. Traduttore

$z$  è l'altezza del luogo al di sopra del livello del mare, in piedi o metri, e  $r$  è il raggio terrestre:

$$r = 20886852 \text{ piedi} \quad \text{o} \quad 6366198 \text{ metri}$$

È sufficiente ricordare, per gli usi quotidiani, che, in Inghilterra l'intensità della gravità è circa 32, 2 poundal a libbra, e in Francia di 980 dyne per grammo.

In tutte le misure succitate dobbiamo tener conto della variazione dell'intensità della gravità in diversi luoghi, poiché il valore assoluto di una qualunque forza, come la pressione dell'aria ad una densità e temperatura fissata, dipende dalle proprietà dell'aria e non dall'intensità della gravità nel luogo di osservazione. Se per esempio questa pressione è misurata in piedi, cioè in chilogrammo per centimetro quadrato, o in centimetri di altezza del mercurio, o non importa in quale modo che implica come base il peso di qualche sostanza, i risultati ottenuti saranno tanto più esatti quanto meno varierà la gravità, ma cesseranno di essere esatti, salvo correzioni, in una località avente una latitudine diversa da quella del luogo di osservazione. Da qui l'uso di ridurre tutte le misure di forza a una misura assoluta.

Nei secoli dell'ignoranza, prima dell'invenzione dei mezzi per ridurre l'attrito, il peso dei corpi rappresentava il principale ostacolo alla loro messa in moto. Avvenne solo dopo aver fatto progressi nell'arte di lanciare proiettili, e nella costruzione di carri e battelli che l'intelligenza degli uomini ha potuto concepire l'idea di massa, distinta dall'idea di peso. In conseguenza, mentre quasi tutti i metafisici che si sono occupati delle qualità della materia hanno assegnato un posto predominante al peso tra le qualità primarie<sup>6</sup>, un piccolo numero di loro sono pervenuti a comprendere che la sola proprietà costante della materia è la sua *massa*.

Con il risveglio della scienza, questa proprietà fu designata con il nome di "*inerzia della materia*", ma mentre gli uomini di scienza descrivono con questa espressione la tendenza di un corpo a conservare il proprio stato di moto (o di riposo) e la considerarono come una *quantità misurabile*, i filosofi sprovvisti di conoscenze scientifiche si limitarono al solo senso letterale del termine inerzia, e la considerarono come una qualità, una semplice assenza di attività, o pigrizia.

Ancora adesso, coloro che non hanno familiarità con la pratica ma che ammettono la verità dei principi della meccanica, per quanto riguarda il moto di grandi masse prive di vincoli, non hanno tuttavia molta ritrosia ad accettare la teoria nota sotto il nome di teoria di Boscovich, cioè che le sostanze sono composte di un sistema di punti, semplici centri di forze di attrazione, che si attraggono o respingono tra loro. È probabile che questa ipotesi possa rendere conto della maggior parte delle qualità dei corpi, ma qualsiasi disposizione dei centri di forza, per quanto complessa, non può spiegare il fatto che un corpo deve essere sottoposto all'azione di una certa forza per subire un cambiamento nel suo stato di moto, fatto che esprimiamo dicendo che il corpo possiede una certa massa misurabile. Nessuna parte di questa massa può essere dovuta evidentemente all'esistenza di centri di forza.

Raccomando pertanto al lettore di fissare bene in mente l'idea di massa, facendo qualche esperienza come quella di mettere in moto una mola o una ruota ben equilibrata, poi di provare ad arrestare il moto, di far girare un lungo bastone, ecc. È il modo migliore per associare una serie di azioni e di sensazioni con i principi scientifici della meccanica. Il lettore non dimenticherà mai in seguito le idee acquisite su questo argomento. Dovrà pure leggere lo studio di Faraday sull'Inerzia mentale che gli farà cogliere l'uso metaforico di questa espressione per rappresentare non la pigrizia, ma l'abitudine.

## LAVORO ED ENERGIA

Si compie un lavoro quando una resistenza è vinta e la quantità di lavoro compiuto è misurata dal prodotto della forza resistente per la distanza lungo la quale questa forza agisce.

Così, quando si solleva un peso di un chilogrammo ad un metro di altezza, agendo contro la forza di gravità, si effettua una certa quantità di lavoro, e questa quantità è indicata dagli ingegneri e meccanici con il nome di chilogrammetro.

Per sollevare di 10  $m$  un corpo la cui massa è di 20  $kg$ , si può sollevare ogni chilogrammo del corpo di un metro, poi di un altro metro, e poi di seguito fino a che questo chilogrammo venga sollevato di dieci metri. Poi si fa la stessa cosa con ognuno dei chilogrammi rimanenti, di modo che sollevando di dieci metri un peso di venti chilogrammi si effettua duecento venti volte una quantità di lavoro pari a quella per un chilogrammo. Così si ottiene il lavoro compiuto da un corpo moltiplicando il peso del corpo per l'altezza in metri. Il risultato è il lavoro in chilogrammetri.

Il chilogrammetro è una misura espressa in pesi e dipende dall'intensità della gravità nel luogo di osservazione. Per ridurla in misura assoluta, bisogna moltiplicare il numero dei chilogrammetri per l'intensità della gravità.

Il lavoro eseguito sollevando un corpo pesante è compiuto contro l'attrazione terrestre. Si compie lavoro anche quando si separano due calamite che si attraggono tra loro, quando si tende una corda elastica, quando si comprime l'aria, e in generale quando si applica una forza a qualcosa che si sposta nella direzione della forza.

<sup>6</sup>Primario non è preso qui nel senso filosofico esatto del moto. Il peso o la massa sono attributi secondo-primari, implicanti una azione del soggetto e una reazione dell'oggetto. - traduttore

Vi è un caso importante da considerare; è quello dove la forza agente su un corpo già in moto, ne cambia la velocità.

Supponiamo che un corpo la cui massa è  $M$  ( $M$  chilogrammi o  $M$  grammi) si muova lungo una certa direzione con una velocità che indicheremo con  $v$ : supponiamo inoltre che una forza  $F$  agisca su questo corpo, nella direzione del suo moto. Consideriamo ora l'effetto di questa forza sul corpo per un tempo molto piccolo  $T$ , durante la quale il corpo si sposta della distanza  $s$ , e alla fine della quale la sua velocità è  $v'$ .

Per stabilire l'intensità della forza  $F$ , consideriamo il momento che produce nel corpo e il tempo durante il quale questo momento è prodotto.

Il momento iniziale era  $Mv$ , e alla fine è  $Mv'$ , di modo che il momento prodotto dalla forza  $F$  che agisce per il tempo  $T$  è uguale a  $Mv' - Mv$ .

Ma poiché queste forze sono misurate dal momento prodotto nell'unità di tempo, il momento generato da  $F$  nell'unità di tempo è  $F$ , e il momento prodotto da  $F$  in  $T$  unità di tempo è  $FT$ . Si ha pertanto

$$FT = M(v' - v)$$

È una delle forme dell'equazione fondamentale della meccanica<sup>7</sup>. Se definissimo l'impulso di una forza come il valore medio della forza moltiplicata per il tempo durante il quale essa agisce, l'equazione si esprimerebbe verbalmente dicendo che l'impulso di una forza è uguale al momento che la forza produce.

Bisogna ora calcolare  $s$ , lo spazio percorso dal corpo durante il tempo  $T$ . Se la velocità fosse uniforme, lo spazio percorso sarebbe uguale al prodotto del tempo per la velocità. Quando la velocità non è uniforme, il tempo deve essere moltiplicato per la velocità media, se si vuole ottenere lo spazio percorso. Nei due casi dove si fa intervenire sia la velocità media, sia la forza media, si suppone il tempo diviso in un certo numero di parti uguali, e si prende la media delle forze o velocità corrispondenti a ognuno dei periodi di tempo così determinati. Nel caso reale, la durata considerata è così piccola, che la variazione di velocità è ugualmente molto piccola, e la velocità media può essere presa uguale alla media aritmetica delle velocità iniziale e finale, o  $\frac{1}{2}(v + v')$ .

Si ha, di conseguenza:

$$s = \frac{1}{2}(v + v')T$$

Questa equazione si può considerare come una formula cinematica, poiché non dipende dalla natura del moto, e da quella del corpo in movimento.

Moltiplicando membro a membro le due equazioni, diviene:

$$FTs = \frac{1}{2}(v'^2 - v^2)T$$

E se dividiamo per  $T$  abbiamo

$$Fs = \frac{1}{2}Mv'^2 - \frac{1}{2}Mv^2$$

Ora  $Fs$  è il lavoro compiuto dalla forza  $F$  agente sul corpo mentre questi percorre lo spazio  $s$ , nella direzione della forza  $F$ . Se indichiamo con *energia cinetica del corpo* la massa del corpo moltiplicata per metà del quadrato della sua velocità, cioè  $\frac{1}{2}Mv^2$ , l'energia cinetica del corpo come effetto prodotto dalla forza  $F$ , lungo il percorso  $s$  sarà uguale a  $\frac{1}{2}Mv'^2$ .

L'equazione si può pertanto tradurre verbalmente dicendo che il lavoro compiuto dalla forza  $F$  per mettere il corpo in moto è misurato dall'aumento dell'energia durante il tempo in cui la forza agisce.

Abbiamo mostrato che ciò è vero quando l'intervallo di tempo durante il quale la forza agisce è piccolo, e che possiamo considerare la velocità media, durante questo tempo, come uguale alla media aritmetica tra le velocità iniziale e finale. Questa assunzione, che è assolutamente esatta quando la forza è costante, è vera solo in modo approssimato in generale, se il tempo considerato è sufficientemente piccolo.

Dividiamo la durata totale durante la quale la forza agisce, in piccole parti. Durante ognuno di questi brevi periodi il lavoro compiuto dalla forza è uguale all'aumento di energia cinetica del corpo. Aggiungiamo i diversi lavori parziali e i diversi incrementi parziali di energia. Arriveremo allora al risultato che il lavoro totale fatto dalla forza è uguale all'aumento totale dell'energia cinetica<sup>8</sup>.

Se la forza agisce sul corpo in una direzione opposta a quella del moto, l'energia cinetica del corpo diminuisce invece di aumentare; la forza invece di effettuare lavoro sul corpo sarà resistente al suo moto. Così un corpo

<sup>7</sup>Questa equazione esprime la legge fondamentale della meccanica. Può essere enunciata anche in modo diverso a seconda che si definisca la forza tramite la massa o la massa tramite la forza. Nel primo caso, la legge si enuncia così: Affinché due corpi (tendenti ad assumere un certo moto in direzioni opposte) si equilibrino, basta che le loro masse siano inversamente proporzionali alle loro accelerazioni. Nel secondo caso, si dirà: in uno stesso corpo il rapporto tra la forza e l'accelerazione prodotta è costante (legge da non confondere con quella dell'indipendenza delle forze in quanto causa di movimento).

L'equazione citata nel testo non è esatta se non per un moto uniformemente variato. Per un moto qualsiasi, assumerà la seguente forma:  $F = mg$  oppure  $FdT = mdv$ . - Traduttore

<sup>8</sup>Se le formule indicate nel testo sono esatte per un moto uniformemente variato, non lo sono per un moto vario qualsiasi.

Tutte le volte che le relazioni che collegano due quantità continue non hanno una forma lineare, è impossibile dare formule esatte senza l'utilizzo del concetto di limite, cioè sui principi del calcolo infinitesimale, e questo porta ad utilizzare simboli elementari impiegati in questo calcolo.

può effettuare lavoro vincendo una resistenza, quando è in movimento, e il lavoro compiuto dal corpo in moto è uguale alla diminuzione della sua energia cinetica, fino a che il corpo viene riportato alla condizione di riposo. Il lavoro totale che viene allora compiuto è uguale all'energia cinetica totale che possedeva all'inizio.

Afferriamo ora l'origine dell'espressione *energia cinetica*, che abbiamo finora impiegato per indicare semplicemente il prodotto  $\frac{1}{2}Mv^2$ . L'energia di un corpo si può definire come la sua capacità di compiere lavoro ed è misurata dal lavoro che questo corpo può compiere. L'energia cinetica di un corpo è l'energia che lo mantiene nel suo stato di moto e abbiamo mostrato che si ottiene moltiplicando la massa del corpo per la metà del quadrato della sua velocità.

Abbiamo, per maggiore semplicità, supposto nelle nostre ricerche, che la forza agisce nella direzione del moto. Per trattare la questione in tutta la sua generalità, dobbiamo scomporre la forza totale in due forze parziali, una nella direzione del moto, e l'altra ad angolo retto, e osservare che la forza ad angolo retto rispetto alla direzione del moto non può, né compiere lavoro sul corpo, né cambiarne la velocità e di conseguenza l'energia cinetica; l'effetto totale, sia in lavoro, sia in variazione di energia cinetica, dipende solo dalla componente della forza diretta lungo la direzione del moto.

Il lettore che non ha familiarità con questo argomento dovrà riferirsi a qualche trattato di meccanica e confrontare le considerazioni che vi sono esposte con accenni di ragionamento che tratteggeremo. Il nostro scopo è di fissare nella mente il significato delle espressioni Lavoro e Energia.

Il grande interesse che si ha ad assegnare un nome alla grandezza che chiamiamo energia cinetica è dapprima stato riconosciuto da Leibniz che dette il nome di forza viva al prodotto della massa per il quadrato della velocità. È il doppio dell'energia cinetica.

Newton, in uno scolio alla sua terza legge del moto, ha stabilito la relazione tra il lavoro e l'energia sotto una forma così razionale che non poté essere migliorata, ma nello stesso tempo con scarsa probabilità di attrarre l'attenzione su questo tema, tanto che nessuno sembra essere stato colpito dalla grande importanza di questo passaggio, fino al recente riesame da parte di Thomson e Tait.

L'impiego della parola energia, nel senso scientifico, per esprimere la quantità di lavoro che può effettuare un corpo è stata introdotta dal Dr. Young (Lecture on natural Philosophy, Lecture VIII).

L'energia di un sistema di corpi che interagiscono tra loro mediante forze che dipendono dalle loro posizioni relative è dovuta in parte al loro movimento, in parte alla loro posizione relativa.

Questa parte dell'energia dovuta al loro moto è stata chiamata *Energia reale* da Rankine, e *Energia cinetica* da Thomson e Tait.

La parte che è dovuta alle loro posizioni relative dipende dal lavoro che le diverse forze compiranno se i corpi obbediranno all'azione di queste forze. Questa parte dell'energia è chiamata la *somma delle Tensioni* da Helmholtz, nella sua celebre memoria sulla «*conservazione della Forza*».

Thomson la chiamerà *Energia statica* e Rankine introdusse il termine di *Energia Potenziale*, nome molto felice, poiché non significa solo l'energia che il sistema, che non la possiede, ha la capacità di acquisire, ma anche che questa energia deve essere dedotta da ciò che è chiamato (in altri campi) la funzione potenziale<sup>9</sup>.

Quando un corpo pesante è stato sollevato fino ad una certa altezza al di sopra della superficie terrestre, il sistema dei due corpi, il corpo pesante e la terra, ha una energia potenziale uguale al lavoro che sarà effettuato qualora il corpo pesante cada fino al livello della superficie terrestre.

Se questo corpo potesse cadere liberamente acquisterebbe velocità, e l'energia cinetica acquisita sarà esattamente uguale all'energia potenziale persa nello stesso tempo.

Si dimostra, nei trattati di meccanica, che se, in un sistema qualunque di corpi, la forza che agisce tra due corpi è diretta lungo la loro congiungente, e dipende solo dalla loro distanza, senza dipendere dal modo in cui si muovono nello stesso tempo, e se non agisce alcun'altra forza sul sistema, allora la somma dell'energia potenziale e dell'energia cinetica di tutti i corpi rimarrà sempre la stessa.

Questo principio è detto il principio di conservazione dell'energia; è di grande importanza in tutti i settori della scienza, e i recenti progressi nella scienza del calore, sono principalmente dovuti all'applicazione di tale principio.

Non possiamo, è vero, ammettere senza una prova soddisfacente, che l'azione reciproca tra due parti qualunque di un corpo reale debba sempre avvenire secondo la direzione della congiungente, e dipendere solo dalla distanza. Sappiamo che questo è il caso dell'attrazione a distanza tra i corpi, ma non possiamo affermare la stessa cosa per le forze interne ai corpi; non conosciamo bene la loro struttura interna. Non possiamo più

---

Le equazioni del testo, messe sotto forma esatta, sono le seguenti:

$$\begin{aligned} FdT &= Mdv \\ ds &= vdT \\ Fds &= vdv \\ \int_0^s Fds &= \frac{1}{2} (Mv'^2 - Mv^2) \end{aligned}$$

Quest'ultima formula si basa unicamente sull'induzione fondamentale indicata nella nota precedente. - Trad.

<sup>9</sup>Si veda la memoria di Clausius sulle funzioni potenziali, tradotta da Folie.

affermare che tutta l'energia deve essere potenziale o cinetica, sebbene non siamo ancora in grado di concepire un'altra forma di energia.

Tuttavia l'esattezza assoluta del principio è stata dimostrata da un'argomentazione di meccanica, per i sistemi che verificano certe condizioni; e si è dimostrato, tramite gli esperimenti, che il principio è esatto, nei limiti degli errori di osservazione, per i casi dove l'energia assume la forma di calore, di magnetismo, di elettricità, ecc, di modo che l'enunciato seguente, anche se non è assegnato come necessariamente vero, merita comunque di essere verificato e perseguito in tutte le sue implicazioni.

#### ENUNCIATO GENERALE DELLA CONSERVAZIONE DELL'ENERGIA

*L'energia totale di un corpo o sistema di corpi è una quantità che non può né diminuire né aumentare per l'azione mutua tra questi corpi, sebbene possa trasformarsi in una qualunque delle forme che l'energia può assumere.*

Se mediante l'applicazione di una forza meccanica, di calore o di altra specie di azione, si fa passare un corpo o un sistema di corpi attraverso una serie qualunque di cambiamenti, e si rifà poi tornare questo corpo o sistema di corpi al suo stato iniziale, l'energia trasferita al sistema mediante il ciclo delle operazioni deve essere uguale all'energia che il sistema trasferisce ad altri corpi, durante lo svolgimento del ciclo.

Poiché il sistema è, sotto tutti gli aspetti, lo stesso all'inizio e alla fine del ciclo, e in particolare, possiede la stessa quantità di energia; di conseguenza, poiché nessuna azione interna può produrre o distruggere energia, la quantità che entra nel sistema deve essere uguale a quella che lo abbandona nello stesso intervallo di tempo.

Il motivo che ci fa credere che il calore non è una sostanza deriva dal fatto che esso può essere generato senza limite, e che lo stesso calore può anche essere sottratto, benché questa operazione, per essere realizzata, esige che certe condizioni siano verificate.

Siamo inoltre portati a credere che il calore è una forma di energia perché può essere generato compiendo lavoro, e inoltre per ogni unità di calore generato, una certa quantità di energia meccanica scompare. Di più, il calore può tradursi in lavoro, e per ogni unità di lavoro prodotto, viene sottratta una certa quantità di calore.

Quando la produzione di una cosa è strettamente legata alla scomparsa di un'altra, di modo che la quantità della prima cosa dipende dalla quantità di quella che è scomparsa e si può calcolare su questa base, concludiamo che una è stata fornita a spese dell'altra, e che entrambe sono due forme diverse di una stessa cosa.

È per questo che diciamo che il calore è l'energia sotto una particolare forma. Vi è motivo di credere che il calore, come esiste in un corpo caldo, si trova sotto forma di energia cinetica, cioè che le particelle del corpo caldo possiedono un moto effettivo anche se invisibile; questo aspetto sarà discusso in seguito.

## MISURA DELLE PRESSIONI E ALTRE FORZE INTERNE - EFFETTI PRODOTTI DA QUESTE FORZE

Ogni forza agisce tra due corpi o tra due parti di un corpo. Se consideriamo un corpo o un sistema di corpi, le forze che agiscono tra loro appartengono al sistema e quelle ad esso non appartenenti sono dette forze esterne. Quelle che agiscono tra le diverse parti del sistema sono dette forze interne.

Se ora, per ipotesi, concepiamo il sistema diviso in due parti, possiamo distinguere le forze esterne che agiscono su una delle parti in due gruppi: quelle che agiscono tra questa parte e i corpi esterni al sistema, e quelle che agiscono tra le due parti del sistema. Si conosce l'effetto combinato di queste forze dal moto reale o dallo stato di riposo della parte alla quale sono applicate. Se pertanto conosciamo la risultante delle forze esterne su ogni parte, possiamo trovare la risultante delle forze interne agenti sulle due parti.

Così, se consideriamo un basamento che sostiene una statua, e se immaginiamo questo pilastro suddiviso in due parti da un piano orizzontale, a una distanza qualunque dal suolo, si può ottenere il valore della forza interna che agisce tra le due parti del pilastro aggiungendo al peso della statua il peso della parte della statua al di sopra del piano della sezione. La parte inferiore del pilastro preme sulla parte superiore con una forza che controbilancia esattamente questo peso. Questa forza è detta una *pressione*. Possiamo ottenere analogamente la forza interna agendo su una sezione orizzontale qualunque di una fune che sostiene un corpo pesante; è una *tensione* uguale al peso del corpo e della parte della corda posta al di sopra della sezione immaginaria.

La forza interna nel pilastro è detta *pressione longitudinale* e la forza interna nella fune è detta *tensione longitudinale*. Se questa pressione o tensione è uniforme su tutta la sezione orizzontale, si può trovare l'intensità per centimetro quadrato dividendo l'intensità totale per il numero di centimetri quadrati contenuti nella sezione.

Le forze interne a un corpo sono dette *sforzi* (stress); la pressione longitudinale e la tensione longitudinale sono specie particolari di sforzi. Nei trattati sull'elasticità, si mostra che lo sforzo più generale in un punto qualunque di un corpo può essere rappresentato da tre pressioni o tensioni longitudinali le cui direzioni sono perpendicolari tra loro.

Per esempio, un mattone in un muro può sostenere una pressione verticale dipendente dall'altezza del muro al di sopra di esso, e anche una pressione orizzontale nella direzione della lunghezza del muro, pressione dovuta alla spinta di un arco puntellato contro il muro, mentre nella direzione perpendicolare alla faccia del muro la pressione è quella dell'atmosfera.

Nei corpi solidi, come il mattone, queste tre pressioni possono essere indipendenti tra loro e la loro intensità è limitata solo dalla resistenza del solido; si romperà se la forza applicata supererà un certo valore.

Nei fluidi, le pressioni in tutte le direzioni devono essere uguali, altrimenti la più piccola differenza tra le pressioni nelle tre direzioni è sufficiente a mettere il fluido in movimento.

Le questioni relative alla pressione nei fluidi sono talmente importanti per ciò che seguirà, che vale la pena, rischiando di ripetere cose che il lettore deve conoscere, di stabilire ciò che intendiamo con la parola fluido e di mostrare che in base alla definizione, le pressioni in tutte le direzioni sono uguali.

**DEFINIZIONE. FLUIDO.** - *Un fluido è un corpo le cui parti contigue agiscono l'una sull'altra con una pressione perpendicolare alla superficie che separa queste parti.*

Poiché la pressione è assolutamente perpendicolare alla superficie, non può esservi attrito tra le parti di un fluido a contatto.

**TEOREMA.** *Le pressioni in un punto di un fluido, lungo due direzioni qualsiasi sono uguali*

**DIMOSTRAZIONE.** Supponiamo, infatti, le due direzioni nel piano della figura, e costruiamo un triangolo isoscele i cui lati siano rispettivamente perpendicolari alle due direzioni. Consideriamo le condizioni di equilibrio di un piccolo prisma triangolare di cui questo triangolo è la base. Siano  $P$  e  $Q$  le pressioni normali ai lati, e  $R$  la pressione normale alla base. Queste tre forze sono in equilibrio, e  $R$  forma angoli uguali con  $P$  e  $Q$ , per cui le forze  $P$  e  $Q$  devono essere uguali; pertanto le pressioni riferite all'unità di superficie sono uguali, come si doveva dimostrare.  $\square$

Esiste un gran numero di sostanze che, a riposo, soddisfano perfettamente a queste definizioni di un fluido; esse sono di conseguenza dette fluidi. Ma alcuni dei fluidi conosciuti non soddisfano la condizione suddetta quando sono in movimento. In un fluido in moto la pressione in un punto può essere più grande lungo una

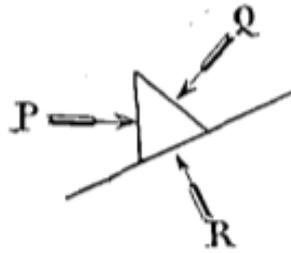


Fig. 8.

FIGURA 5.0.1.

direzione rispetto ad un'altra, o che è uguale, la forza tra due parti può non essere normale alla superficie che le separa.

Se esistesse un fluido che soddisfa alla definizione, sia nello stato di moto che in quello di quiete, sarebbe detto *fluido perfetto*. Tutti i fluidi conosciuti sono imperfetti; vi si manifesta il fenomeno noto come attrito interno o viscosità, dal quale risulta che il moto di questi fluidi, agitati in un recipiente, si arresta gradualmente, convertendo l'energia di movimento in calore.

Il grado di viscosità varia dalla viscosità del catrame a quella dell'acqua, dell'etere o dell'idrogeno, ma nessun fluido esistente è perfetto, nel senso della definizione, quando è in movimento.

La pressione in *un punto qualunque* di un fluido è il rapporto tra la pressione totale su una piccola superficie e l'area di questa superficie, supposta diminuire indefinitamente attorno al suo centro di gravità che coincide sempre con il punto assegnato<sup>1</sup>.

Questa pressione è a volte detta *pressione idrostatica* per distinguerla dalla pressione longitudinale. Questi due tipi di pressione sono misurati dal numero di unità di forza contenute nella pressione per unità di superficie, per esempio in chilogrammi per centimetro o per metro quadrato, o in libbre per pollice o piede quadrato. Queste due misure sono misure di peso e devono essere moltiplicate per l'intensità della gravità, se si vuole ridurle ad assolute.

Le pressioni sono anche misurate dall'altezza di una colonna d'acqua o di mercurio che, per il suo peso, produce una pressione uguale. Così una pressione di sedici piedi d'acqua è quasi uguale a mille libbre per piede quadrato, e una pressione di 4 pollici d'acqua è praticamente uguale a 101 grani per pollice quadrato.

Nel sistema metrico, la pressione dell'acqua su una superficie a una profondità qualunque si esprime per mezzo del prodotto dell'area della superficie per la profondità. Se impieghiamo il metro come unità di lunghezza, la pressione sarà espressa in tonnellate, ma se impieghiamo il decimetro, centimetro o millimetro, la pressione sarà espressa in chilogrammi, grammi o milligrammi, misure di peso.

La densità del mercurio a 0° è 13,596 volte quella dell'aria a 4°. Di conseguenza la pressione dovuta a una data colonna di mercurio è circa 13 volte e 6/10 quella di una uguale colonna di acqua.

**Il barometro.** - La pressione dell'aria si misura generalmente con l'aiuto del barometro a mercurio. Questo barometro è formato da un tubo di vetro chiuso ad una estremità e riempito di mercurio, liberato mediante ebollizione da tutte le tracce d'aria e di umidità presenti nel tubo. Si immerge l'estremità aperta del tubo in un recipiente pure riempito di mercurio, disponendo in verticale l'estremità chiusa. Il mercurio si posiziona allora ad un certo livello nel tubo, livello la cui altezza nel recipiente o serbatoio è detta altezza barometrica.

La superficie del mercurio nel serbatoio è esposta alla pressione dell'aria, mentre la superficie del mercurio nel tubo è sottoposta solo alla pressione di ciò che si trova al di sopra, all'interno del tubo. La sola sostanza nota che possa esservi è il vapore di mercurio la cui pressione, alla temperatura ordinaria è così piccola che la si può trascurare; di modo che la pressione dell'aria può essere misurata dalla differenza del livello del mercurio nel tubo e nel serbatoio.

La pressione dell'atmosfera è, lo sappiamo, molto variabile, e non è la stessa in diversi luoghi; ma in molti casi, è comodo usare, come grande unità, una pressione che non differisce molto dalla pressione media al livello medio del mare. Questa unità di pressione è detta una *atmosfera* ed è impiegata nella misura delle pressioni nelle macchine a vapore e nelle caldaie. Il valore esatto, nel sistema metrico, è quello della pressione dovuta ad un'altezza di 760 *mmHg* a 0°, a Parigi, dove la gravità è uguale a 9,80868 metri, cioè 1 *k.033* per centimetro quadrato. In misura assoluta un'atmosfera è uguale a 1013237 unità, prendendo il grammo, il centimetro e il secondo come unità fondamentali.

Nel sistema inglese, si definisce una atmosfera attraverso la pressione dovuta ad un'altezza di 29,905 pollici di mercurio a 32° *F*, a Londra, dove la gravità è uguale a 32,1889 piedi. L'atmosfera è pertanto uguale a circa 14 libbre e 3/4 per pollice quadrato. Essa è uguale a 0,99968 dell'atmosfera nel sistema metrico.

<sup>1</sup>Per maggiore precisione, tale rapporto è variabile e la pressione è uguale al limite di questo rapporto, e si rappresenta con il simbolo  $\frac{dP}{dS}$ , dove  $P$  è la pressione totale e  $S$  l'area.

## CAMBIAMENTI DI FORMA E VOLUME DEI CORPI, SOTTO L'AZIONE DELLE FORZE MECCANICHE E DEL CALORE

Abbiamo visto che la forza meccanica e il calore producono effetti analoghi modificando la forma o il volume dei corpi. Non potremo pertanto distinguere molto gli effetti del calore che agisce solo su questi corpi, senza considerare nello stesso tempo quelli dovuti alla forza meccanica.

Per facilitare lo studio, da un punto di vista puramente geometrico, delle diverse specie di cambiamenti di forma dei corpi, considereremo solo i casi nei quali tutte le parti del corpo subiscono cambiamenti osservabili. Impiegheremo il termine *deformazione* (strain) per esprimere in forma generale una modifica qualunque della forma di un corpo.

*Deformazione longitudinale.* Supponiamo che il corpo si allunghi o, si comprima in una sola direzione, di modo che se due punti del corpo sono su una retta parallela a questa direzione, la loro distanza sarà aumentata o diminuita secondo un certo rapporto, e se la linea che unisce i due punti è normale a questa direzione, la distanza tra i due punti non subirà modifiche.

È quello che si chiama un allungamento o una compressione longitudinale, o più in generale una deformazione longitudinale. Questa deformazione è misurata dal rapporto tra l'allungamento o la compressione di una linea longitudinale qualunque, e la lunghezza iniziale di questa linea.

*Deformazione in generale.* Un'analogia modifica della forma del corpo si può produrre simultaneamente, o successivamente lungo tre direzioni tra loro perpendicolari. Nei trattati sulla deformazione dei corpi continui, si mostra che questo sistema di tre deformazioni longitudinali costituisce il caso più generale di deformazione per un corpo.

Considereremo solo due casi particolari.

*1° Deformazione isotropa.* Quando le deformazioni nelle tre direzioni sono tutte uguali, la forma del corpo resta simile a se stessa, e il corpo si dilata o si contrae ugualmente in tutte le direzioni, come fanno la maggior parte dei solidi quando sono scaldati.

Poiché ciascuna delle tre deformazioni longitudinali di cui si compone la deformazione totale determina un aumento di volume pari a una sua frazione uguale al valore della deformazione longitudinale, ne segue che, quando ognuna delle deformazioni è una frazione molto piccola delle dimensioni del corpo, l'aumento totale del volume è uguale al volume iniziale, moltiplicato per la somma algebrica delle tre deformazioni. Il rapporto tra l'aumento di volume e il volume iniziale è detto espansione di volume quando è positivo, o contrazione di volume, quando è negativo. Da quanto detto risulta che quando le deformazioni sono piccole, l'espansione del volume è uguale alla somma delle estensioni longitudinali, o, quando queste sono uguali, a tre volte l'estensione longitudinale.

*2°* L'altro caso particolare si presenta quando le dimensioni del corpo lungo una direzione aumentano nel rapporto  $\alpha : 1$ , e si contraggono in una direzione perpendicolare, nel rapporto  $1 : \alpha$ . In questo caso il volume non viene modificato, ma il corpo è comunque deformato.

### LAVORO COMPIUTO IN UNA DEFORMAZIONE

Supporremo dapprima che lo sforzo rimanga costante per la durata del cambiamento di forma considerato. Se durante una deformazione significativa, lo sforzo variasse, divideremo l'intera operazione in intervalli, durante ognuno dei quali supporremo lo sforzo costante, e calcoleremo il lavoro totale aggiungendo tutti i lavori parziali.

La regola generale è che se lo sforzo e la deformazione, sono nella stessa direzione, il lavoro compiuto dall'unità di volume è il prodotto del valore della deformazione per il valore medio dello sforzo.

Se invece, lo sforzo agisce lungo una direzione normale alla deformazione, il lavoro risultante sarà nullo.

Così, se lo sforzo è longitudinale dobbiamo moltiplicare il suo valore medio per la deformazione longitudinale che si verifica nella stessa direzione, e il risultato non è modificato dalla grandezza delle deformazioni longitudinali normali alla forza.

Se la pressione è idrostatica, dobbiamo moltiplicare il valore medio di questa pressione per la compressione in volume, per ottenere il lavoro effettuato sul corpo per unità di volume, e il risultato non dipende da una deformazione di torsione che non modifica il volume del corpo.

Il lavoro compiuto da forze esterne su un fluido è quindi uguale, quando vi è una diminuzione di volume, al prodotto della pressione media per la diminuzione di volume, e quando il fluido si dilata e supera la resistenza delle forze esterne, il lavoro compiuto dal fluido è misurato dal prodotto dell'aumento di volume per la pressione media durante questo cambiamento di volume.

La considerazione del lavoro perso o guadagnato durante il cambiamento di volume di un fluido presenta un'importanza così grande che è necessario chiarirne le modalità di calcolo.

### LAVORO COMPIUTO DA UN PISTONE SU UN FLUIDO

Supponiamo che il fluido sia in comunicazione con un cilindro nel quale il pistone possa scorrere liberamente. Sia  $A$  l'area della superficie del pistone. Sia  $p$  la pressione del fluido per unità di superficie.

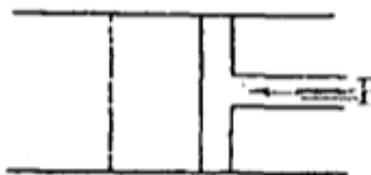


FIGURA 5.0.2.

Fig. 9.

La pressione totale del fluido sulla superficie del pistone sarà  $Ap$ , e se  $P$  è la forza esterna che mantiene il pistone in equilibrio, si avrà:

$$P = Ap$$

Comprimiamo ora il fluido facendo scorrere il pistone per una lunghezza uguale a  $x$ . Il volume del cilindro occupato dal fluido sarà diminuito della quantità  $V = Ax$ , in virtù del fatto che il volume di un cilindro è uguale all'area della sua base moltiplicata per l'altezza.

Se la forza  $P$  rimane costante, o se  $P$  è il valore medio della forza esterna, durante il movimento, il lavoro compiuto dalla forza esterna sarà  $L = Px$ .

Se sostituiamo  $P$  con il suo valore in funzione di  $p$ , pressione per unità di superficie, avremo:

$$L = Ap x$$

e se ricordiamo che  $Ax$  è uguale al volume  $V$ , si otterrà:

$$L = Vp$$

Cioè il lavoro compiuto dal pistone, che comprime il fluido è uguale alla diminuzione di volume del fluido moltiplicata per il valore medio della pressione idrostatica.

Questo risultato è indipendente dalla superficie del pistone e dalla forma e capacità del recipiente con il quale il cilindro comunica.

Se, per maggiore comodità, supponiamo che la superficie del pistone sia uguale all'unità, ponendo  $A = 1$ , avremo  $P = p$  e  $V = x$ , cioè che lo spostamento lineare del pistone è uguale numericamente al volume spostato.

### DIAGRAMMA INDICATORE

Espongo ora un mezzo per rappresentare le variazioni di pressione e volume di un fluido. È stato trovato da James Watt che cercava di determinare praticamente il lavoro compiuto da una macchina a vapore. La costruzione dello schema che permette di raggiungere questo scopo è stato gradualmente perfezionato dopo James Watt, e lo schema può ora rappresentare tutti i dettagli dell'azione del vapore nelle macchine il cui movimento è il più rapido.

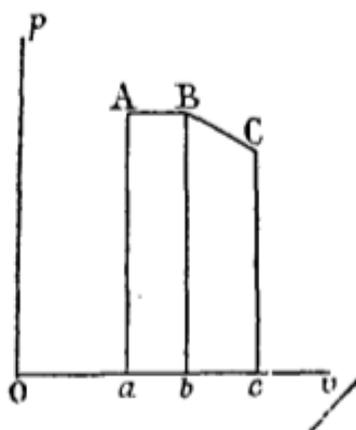


Fig. 10.

Per ora, tuttavia, utilizzerò questo metodo solo come mezzo per rappresentare visivamente il lavoro compiuto da un fluido. Questo uso del diagramma indicatore è stato introdotto da Clapeyron, ed è stato ampiamente sviluppato da Rankine nella sua opera sulla macchina a vapore.

Siano  $Ov$  un asse orizzontale e  $Op$  un asse verticale. Su  $Ov$  (che chiameremo asse dei volumi) rappresentiamo mediante le distanze  $Oa, Ob, Oc$ , il volume occupato dal fluido in diversi momenti, e da  $a, b, c$  tracciamo le perpendicolari  $aA, bB, cC$ , che rappresentano, in una scala opportuna, la pressione del fluido in questi diversi momenti.

Per esempio, possiamo supporre che, alla scala dei volumi, un centimetro misurato orizzontalmente rappresenti un volume uguale a un metro cubo; e che alla scala delle pressioni, un centimetro, misurato verticalmente, rappresenti una pressione di una tonnellata per metro quadrato.

Supponiamo ora che il volume aumenti da  $Oa$  a  $Ob$ , mentre la pressione rimane costante, di modo che  $aA = bB$ .

L'aumento di volume è allora misurato da  $ab$ , e la pressione vinta dal fluido che si dilata, da  $aA$  o  $bB$ . Il lavoro compiuto dal fluido è dato dal prodotto di queste quantità,  $ab$  e  $aA$ , cioè dalla superficie del rettangolo  $AabB$ .

Alla scala da noi adottata, ogni centimetro quadrato della superficie della figura  $AB$  rappresenta un lavoro di 1000 *chilogrammetri*.

Abbiamo supposto che la pressione rimanga costante durante il cambiamento di volume. Se così non è, e se la pressione varia da  $bB$  a  $cC$ , mentre il volume varia da  $Ob$  a  $Oc$ , prendendo  $bc$  sufficientemente piccolo, possiamo accettare che la pressione vari uniformemente da un valore all'altro. Il valore medio della pressione in questa ipotesi è uguale a  $\frac{1}{2}(Bb + Cc)$ . Moltiplichiamo questo valore per  $bc$ , e si avrà:

$$\frac{1}{2}(Bb + Cc)bc$$

cioè l'espressione nota che rappresenta l'area del trapezio  $BCcb$ , dove  $BC$  è una linea retta.

Il lavoro compiuto dal fluido è di conseguenza uguale alla superficie delimitata dal segmento  $BC$ , dalle due verticali tracciate dalle sue estremità, e dalla retta orizzontale  $Ov$ .

In generale, se si fa variare, in un modo qualsiasi il volume e la pressione di un fluido, e se un punto  $P$  si sposta in modo tale che la sua distanza orizzontale lungo la retta  $Op$  rappresenti il volume occupato dal fluido, mentre la distanza lungo la retta verticale  $Ov$  rappresenta la pressione idrostatica di questo fluido; se, inoltre, si tracciano dagli estremi della linea che segue il punto  $P$  linee verticali fino alla loro intersezione con  $Ov$ , la superficie compresa tra queste linee, finché non si interseca la linea seguita da  $P$ , rappresenta il lavoro. Questo lavoro è compiuto dal fluido contro le forze esterne, se la superficie si trova a destra della direzione seguita da  $P$ , se la superficie è a sinistra, il lavoro compiuto dalle forze esterne sul fluido.

Se il luogo del punto  $P$  si incurva in modo da formare un'ansa o una figura chiusa, le verticali tracciate alle estremità coincidono, e diviene inutile tracciarle; il lavoro è rappresentato dalla superficie stessa dell'ansa. Se  $P$  percorre il contorno dell'ansa nel verso orario, il lavoro è compiuto dal fluido contro le forze esterne; ma se  $P$  percorre il contorno nel verso opposto, la superficie rappresenta il lavoro delle forze esterne sul fluido.

Nell'indicatore costruito da Watt, e perfezionato da Mac Naught e Richards il vapore o altro fluido è messo in comunicazione con un piccolo cilindro contenente un pistone. Quando il fluido preme contro il pistone e lo solleva, il pistone preme contro una molla a spirale costruita in modo tale che la lunghezza della compressione sia proporzionale alla pressione sul pistone. Di conseguenza, l'altezza del pistone dell'indicatore misura in ogni istante la pressione del fluido.

Il pistone porta pure una matita la cui punta preme leggermente contro un foglio di carta arrotolata su un cilindro verticale che ruota attorno al proprio asse.

Questo cilindro è collegato al pistone motore della macchina, o a qualche altra parte che si muove con questo pistone; di conseguenza l'angolo di cui ruota il cilindro è proporzionale alla distanza che il pistone motore percorre.

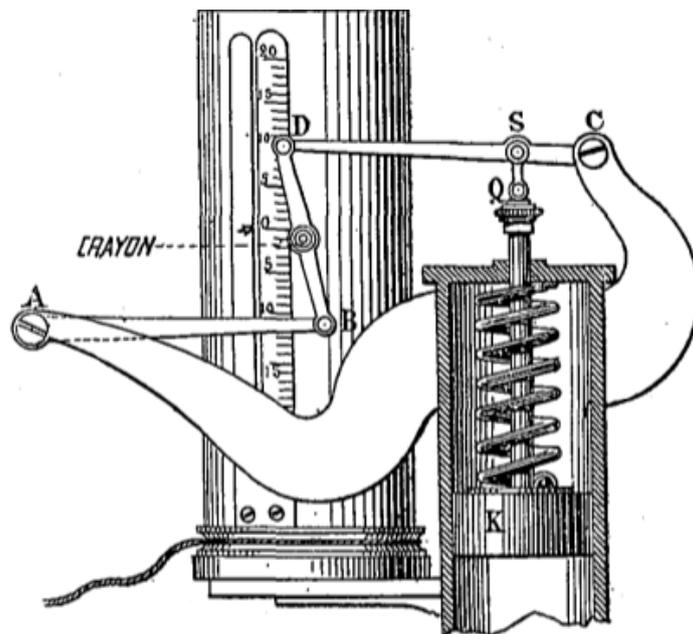


Figure 11.

Se l'indicatore non è messo in comunicazione con il condotto del vapore, il cilindro ruoterà sotto la punta della matita, che traccerà una linea orizzontale sul foglio. Questa linea, che corrisponde a  $Ov$ , è chiamata linea delle pressioni nulle.

Ma se si introduce il vapore sotto il pistone, la matita si sposterà verso l'alto o il basso, mentre il foglio assumerà un movimento orizzontale e dalla combinazione dei due movimenti risulterà il tracciato, sul foglio, di una linea detta diagramma indicatore.

Quando la macchina lavora regolarmente e ogni corsa del pistone è simile alla precedente, la matita traccia la stessa curva per ogni corsa, e analizzando questa curva, si ottengono molte indicazioni sul funzionamento della macchina. In particolare, la superficie della curva rappresenta la quantità di lavoro compiuto dal vapore a ogni corsa del pistone.

Se l'indicatore è stato adattato a una pompa, nella quale le forze esterne compiono lavoro sul fluido, la matita si sarà spostata in una direzione opposta, e la superficie del diagramma indicherà il lavoro compiuto a ogni colpo di pistone.

Fino ad ora abbiamo limitato la nostra attenzione al lavoro compiuto dalla pressione sul pistone, e non ci siamo occupati del cambiamento di volume nel fluido. L'aumento del volume può derivare, per quanto ne sappiamo, dall'immissione nel cilindro di una quantità supplementare di fluido, come quando il vapore arriva alla caldaia, e la diminuzione di volume può derivare dalla liberazione del fluido.

Poiché impieghiamo il diagramma per studiare le proprietà dei corpi sottoposti all'azione del calore e nello stesso tempo della forza meccanica, supporremo che il corpo fluido, o in parte solido, sia posto in un cilindro chiuso ad una estremità; il volume del corpo sarà misurato dalla distanza del pistone dall'estremità chiusa del cilindro.

Se in un momento qualunque il volume del corpo è  $v$  e la sua pressione  $p$ , rappresenteremo questo stato del corpo con il punto  $P$ ;  $OL$  rappresenterà  $v$ , e la verticale  $LP$  rappresenterà  $p$ .

In questo modo la posizione di un punto nel diagramma può indicare il volume e la pressione di un corpo con continuità.

Supponiamo ora che la pressione aumenti, a temperatura costante: il volume diminuirà. È evidente del resto che un aumento di pressione non può mai causare un aumento di volume poiché in questo caso la forza produrrebbe un movimento nel verso contrario a quello nel quale agisce e otterremmo una sorgente inesauribile di energia.

Supponiamo quindi che la pressione aumenti da  $OF$  a  $OG$ , e che la corrispondente diminuzione di volume sia da  $OL$  a  $OM$ ; tracciamo poi il rettangolo  $OGQM$ .

Il punto  $P$  indica allora lo stato iniziale del fluido e il punto  $Q$  quello finale, per quanto riguarda pressione e volume; tutti gli stati intermedi del fluido saranno rappresentati da punti posti su una linea retta o curva, che unirà  $P$  e  $Q$ .

Il lavoro compiuto dalla pressione sul fluido è rappresentato dalla superficie della figura  $PQML$ , che è posta a sinistra della direzione  $PQ$  seguita dal punto indicatore.

Se  $PF$  e  $QM$  si intersecano in  $R$ ,  $PR$  rappresenta la diminuzione effettiva di volume, e  $RQ$  l'aumento effettivo di pressione. Il volume effettivo è rappresentato da  $FP$ , di modo che la compressione in volume è

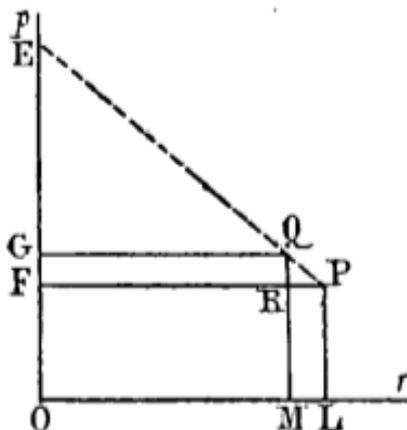


Figure 12.

FIGURA 5.0.3.

rappresentata dal rapporto  $PR/FP$ .

DEFINIZIONE. *ELASTICITÀ DI UN FLUIDO.* L'elasticità di un fluido nelle condizioni assegnate, è il rapporto tra un piccolo aumento qualsiasi di pressione e la contrazione in volume prodotta da questa espansione.

Poiché la contrazione in volume è una quantità numerica, l'elasticità è una quantità dello stesso tipo della pressione.

Per rappresentare l'elasticità del fluido per mezzo del diagramma, congiungiamo  $P$  e  $Q$  con una retta, e prolunghiamo questa linea fino alla sua intersezione in  $E$  con la verticale  $Op$ ;  $FE$  rappresenta allora una pressione uguale all'elasticità del fluido, allo stato rappresentato dal punto  $P$ , e sotto le condizioni che fanno variare il suo stato secondo una legge rappresentata dalla linea  $PQ$ .

In effetti è chiaro che  $FE$  sta a  $RQ$  come  $PF$  sta a  $PR$ , e si ha:

$$FE = \frac{RQ}{\frac{PR}{PF}} = \frac{\text{aumento di pressione}}{\text{contrazione di volume}} = \text{elasticità}$$

Pertanto se la relazione tra il volume e la pressione di un fluido sotto certe condizioni, come per esempio a una temperatura data, è rappresentato da una curva tracciata da  $P$ , l'elasticità del fluido quando è nello stato indicato da  $P$  si può ottenere tracciando la tangente  $PE$  alla curva in  $P$ , e una orizzontale  $PF$ . La parte  $EF$  della linea verticale  $Op$  compresa tra le due intersezioni rappresenta, alla scala delle pressioni, l'elasticità del fluido.

Abbiamo supposto, fin qui, che la temperatura del corpo resti la stessa durante la sua compressione dal volume  $PF$  al volume  $QG$ . È l'ipotesi più naturale quando si misura l'elasticità di un fluido. Ma nella maggior parte dei corpi una compressione produce un innalzamento di temperatura, e se il calore non può sfuggire, l'effetto sarà di aumentare la pressione oltre quella che si avrebbe con temperatura costante; ne deriva che ogni sostanza ha due elasticità, una corrispondente alla temperatura costante, e l'altra corrispondente al caso in cui il calore non può sfuggire dal corpo. Il primo valore si applica alle deformazioni ed effetti di lunga durata, di modo che la sostanza acquista la stessa temperatura dei corpi vicini. Il secondo valore è applicabile al caso delle forze rapidamente variabili, come le vibrazioni sonore; la durata di queste vibrazioni non è sufficiente perché la temperatura si equilibri per conduzione.

L'elasticità in questo caso, è sempre maggiore di quella a temperatura costante.

## LINEE DI UGUALE TEMPERATURA O ISOTERME

Se si fa variare la pressione a temperatura costante, il volume diminuirà all'aumentare della pressione e il punto  $P$  descriverà sul diagramma una linea detta di uguali temperature o *isoterma*. Grazie a questa linea, possiamo mettere in evidenza tutte le modifiche di pressione e di volume alla temperatura data.

Compiendo esperienze sullo stesso corpo ad altre temperature, e tracciando le relative curve isoterme, possiamo rappresentare tutte le relazioni tra il volume, la pressione e la temperatura del corpo.

Nel diagramma, la temperatura in gradi deve essere inserita a lato della isoterma corrispondente, e le isoterme devono essere tracciate per ogni grado, o per ogni decina o centinaia di gradi, a seconda dello scopo che ci si propone nell'impiego del diagramma<sup>1</sup>.

Quando si conosce il volume e la pressione, la temperatura è determinata, ed è facile vedere come, conoscendo due delle tre grandezze, si può determinare la terza. Così quindi, se le curve del diagramma sono linee di uguale temperatura, e se la temperatura corrispondente a ogni linea è indicata da un numero alla sua estremità, possiamo, con questa figura, risolvere tre problemi.

1. - *Assegnati pressione e volume, trovare la temperatura.*

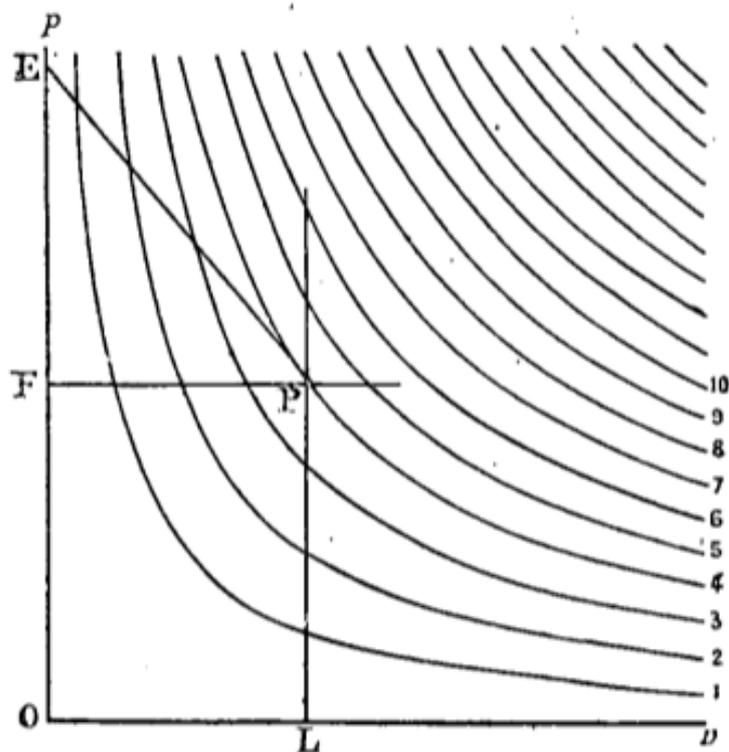


Figure 13

Sia  $OL$ , sull'asse dei volumi, la lunghezza che rappresenta il volume dato, e sia  $OF$ , sull'asse delle pressioni, la lunghezza rappresentante la pressione data. Tracciamo allora l'orizzontale  $FP$  e la verticale  $LP$  che si intersecano nel punto  $P$ . Se il punto  $P$  cade su una isoterma, il numero scritto su questa linea indicherà la temperatura. Se il punto  $P$  cade tra due isoterme, bisogna valutare la distanza del punto  $P$  da ciascuna di queste due linee, e dedurne il rapporto tra la somma di queste distanze e la distanza del punto  $P$  dall'isoterma che

<sup>1</sup>Le variazioni di volume, di pressione, e di temperatura dei corpi si possono rappresentare anche con una superficie, le cui distanze di punti diversi dal piano del diagramma rappresentano le temperature. Se il piano del diagramma è orizzontale, le linee di livello della superficie rappresenteranno le isoterme, e avranno come proiezione le isoterme del diagramma. Quest'ultima figura può quindi essere considerata come proiezione della superficie di rappresentazione come una carta a curve di livello rappresenta i rilievi del terreno. - Trad.

corrisponde alla temperatura inferiore. La differenza di temperatura tra due isoterme è nota, e dall'uguaglianza tra i due rapporti si può dedurre l'eccesso di temperatura del punto  $P$ .

2. *Dati il volume e la temperatura, trovare la pressione.*

Sia  $OL$  la lunghezza che rappresenta il volume. Tracciamo la verticale  $LP$ , e sia  $P$  il punto di intersezione di questa verticale con l'isoterma corrispondente alla temperatura assegnata. La lunghezza  $LP$  rappresenta allora la pressione.

3. *Dati la pressione e la temperatura, trovare il volume.*

Sia  $OF$  la lunghezza che rappresenta la pressione; tracciamo l'orizzontale  $OF$  fino alla sua intersezione in  $P$  con l'isoterma di temperatura data;  $FP$  rappresenterà il volume cercato.

### FORME DELLE LINEE ISOTERME IN DIVERSI CASI

**STATO GASSOSO.** Se il corpo si trova allo stato gassoso, è facile costruire linee isoterme con l'aiuto delle leggi di Boyle e di Charles.

Secondo la legge di Boyle, il prodotto del volume per la pressione resta costante per la stessa temperatura. Di conseguenza l'area del rettangolo  $OLPF$  rimarrà costante purché  $P$  si trovi sempre sulla stessa isoterma.

La curva che gode di questa proprietà è nota in geometria con il nome di iperbole equilatera. Le rette  $Ov$  e  $Op$  sono gli asintoti dell'iperbole (figura 13). Gli asintoti sono rette tali che un punto che si sposta sulla curva in un verso o nell'altro si avvicinerà indefinitamente all'uno o all'altro asintoto senza mai incontrarlo. L'interpretazione fisica di questo fatto che si applica solo a un gas che obbedisce alla legge di Boyle, a temperatura costante è la seguente:

1. - Supponiamo che lo spostamento sulla curva si faccia nel verso  $Op$ , cioè supponiamo che la pressione aumenti gradualmente; il volume diminuirà gradualmente ma assai più lentamente; siccome per qualunque incremento di pressione non potremo mai ridurre il volume a zero; la linea isoterma non raggiungerà pertanto mai la retta  $Op$ , anche se vi si avvicina indefinitamente. Nello stesso tempo, se la legge di Boyle è soddisfatta, possiamo sempre ridurre il volume della metà riducendo la pressione, di modo che per un sufficiente incremento di pressione, si può ridurre il volume a una quantità più piccola di tutte quelle date.

2. - Supponiamo che lo spostamento avvenga nell'altro verso della curva, cioè supponiamo di aumentare il volume del recipiente che contiene il gas; il punto  $p$  si avvicinerà sempre più alla retta  $Ov$ , senza mai raggiungerla. Ciò mostra che il gas si dilaterà in modo da riempire il recipiente ed eserciterà sulle sue pareti una pressione rappresentata dalla distanza dei punti della curva da  $Ov$ ; questa pressione, sebbene diminuisca ingrandendo il recipiente, non si ridurrà mai a zero, per quanto grande il recipiente possa diventare.

*Elasticità di un gas perfetto.* - Un'altra proprietà dell'iperbole consiste nel fatto che se si traccia la tangente  $PE$  fino alla sua intersezione in  $E$  con l'asintoto, si ha:

$$FE = OF$$

Ora  $FE$  rappresenta l'elasticità della sostanza, e  $OF$  la pressione. Quindi l'elasticità di un gas perfetto è numericamente uguale alla pressione se si suppone che la temperatura resti costante durante la compressione.

### STATO LIQUIDO

Nella maggior parte dei liquidi, le contrazioni prodotte dalle pressioni che siamo in grado di realizzare sono estremamente piccole. Nel caso dell'acqua, per esempio, e nelle condizioni normali di temperatura, l'effetto di una pressione uguale a una atmosfera produce una contrazione di circa 46 milionesimi del volume.

Così per tracciare il diagramma di un liquido bisogna rappresentare le variazioni di volume su una scala molto più grande di quella per i gas, se si vuole che il diagramma renda visibili le variazioni di volume. Il metodo più comodo consiste nel supporre che la linea  $OL$  rappresenti non il volume, ma l'eccesso di volume sul volume uguale a un migliaio o un milione di unità che si adotta.

È chiaro che la relazione tra il volume e la pressione di una sostanza deve essere tale che nessuna pressione, per quanto grande sia, non possa ridurre il volume a nulla. Ecco perché le isoterme non possono essere linee rette, poiché una linea retta così poco inclinata come quella sulla linea dei volumi nulli  $OF$ , e così lontana come si trova da questa linea, la incontrerà tuttavia da qualche parte. La serie limitata di pressione che possiamo realizzare non determina, in qualche caso, cambiamenti di volume sufficienti affinché la curvatura della linea isoterma sia visibile. Possiamo anche ammettere che, le parti di queste linee che siamo in grado di osservare sono approssimativamente linee rette.

La dilatazione dovuta a un innalzamento di temperatura è anche molto più piccola nei liquidi che nei gas.

Se di conseguenza tracciamo il diagramma indicatore di un liquido alla stessa scala di quella di un gas, le isoterme comprenderanno una moltitudine di linee molto strette, quasi verticali, ma tuttavia debolmente inclinate verso la linea  $OF$ .

Ma se, conservando la scala delle pressioni, amplifichiamo sufficientemente la scala dei volumi, le linee isoterme saranno più inclinate verso l'orizzontale, e più separate le une dalle altre, conservando tuttavia una

forma quasi rettilinea<sup>2</sup>. Tuttavia i liquidi che si trovano vicino al loro punto critico, come spiegheremo poi, sono anche più comprimibili dei gas.

### STATO SOLIDO

Nei corpi solidi la comprimibilità e la dilatazione sotto l'azione del calore sono in generale più piccole che nei liquidi. I diagrammi indicatori avranno del resto gli stessi tratti caratteristici di quelli dei liquidi.

### DIAGRAMMA INDICATORE DI UN CORPO PARTE ALLO STATO LIQUIDO E PARTE ALLO STATO DI VAPORE

Supponiamo che un recipiente contenga un chilogrammo di acqua a  $100^\circ$  e che per mezzo di un pistone si possa aumentare o diminuire la capacità del recipiente, rimanendo costante la temperatura. Se supponiamo che il recipiente sia molto grande, che la sua capacità per esempio sia di  $100\text{ m}^3$ , e che sia mantenuto alla temperatura di  $100^\circ$ , tutta l'acqua si convertirà in vapore ed eserciterà una pressione di circa  $175\text{ kg/m}^2$ . Se ora abbassiamo il pistone per diminuire la capacità del recipiente, la pressione aumenterà nella stessa proporzione con cui il volume diminuisce, di modo che il prodotto della pressione per il volume resterà pressoché costante.

---

<sup>2</sup>In questi due casi la superficie rappresentativa sarebbe un piano. Nel primo caso questo piano sarebbe quasi parallelo al piano corrispondente al volume zero. - Traduttore

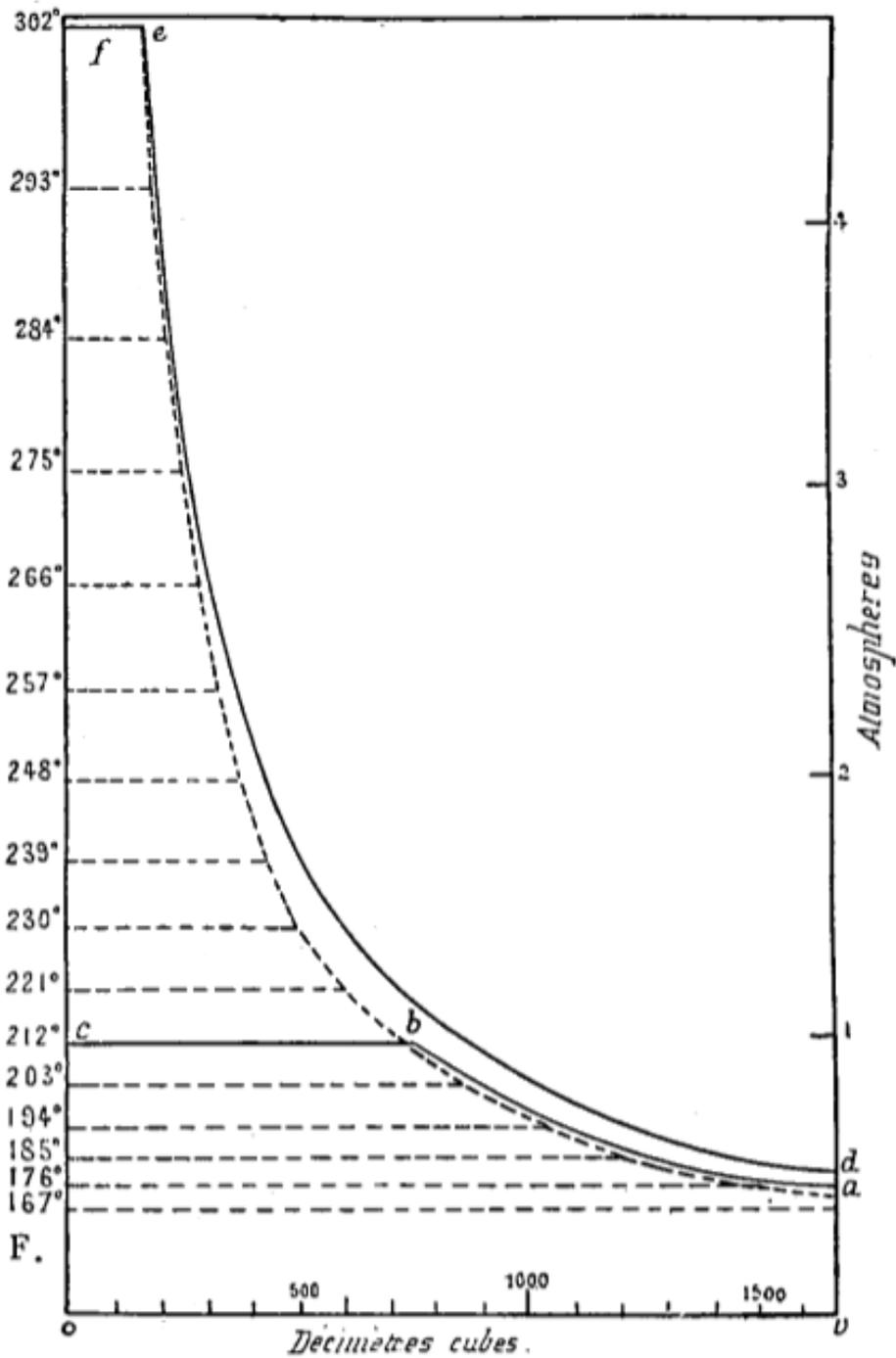


Figure 14.

Tuttavia quando il volume sarà divenuto molto meno considerevole, il prodotto in questione comincerà a diminuire, cioè la pressione non crescerà così rapidamente come previsto dalla legge di Boyle. Nel diagramma di figura 14, le relazioni tra la pressione e il volume del vapore a 100° sono indicate dalla curva *ab*. La pressione in atmosfere è indicata a destra del diagramma, e il volume di un chilogrammo, in metri cubi, alla base<sup>3</sup>.

Quando il volume è ridotto a 1<sup>m</sup>650 la pressione è di 10323 *kg* di modo che il prodotto del volume per la pressione, inizialmente uguale a 17500, è ora ridotto a 17050. Questa deviazione dalla legge di Boyle, sebbene non considerevole, è ben evidente. La pressione e il volume del vapore in questo stato sono indicati, dal punto *b* del diagramma.

Se diminuiamo in seguito il volume mantenendo la stessa temperatura, la pressione cesserà di aumentare e una parte del vapore si convertirà in acqua. Continuando a diminuire il volume, il vapore si condenserà sempre di più, assumendo forma liquida, mentre la pressione resterà assolutamente costante e uguale a 10323 *kg/m*<sup>2</sup> o un'atmosfera. Questo fatto è indicato sul diagramma dalla linea orizzontale *bc*.

<sup>3</sup>Le temperature sono indicate in gradi Fahrenheit.

La pressione resterà sempre la stessa, finché tutto il vapore è condensato in acqua a  $100^\circ$ ; il volume di quest'acqua sarà di un litro, quantità troppo piccola per poter essere rappresentata sul diagramma.

Il volume, di conseguenza, sarà ridotto a questa quantità, non avrà più vapore da condensare, e per ottenere una riduzione più grande del volume, bisognerà vincere l'elasticità dell'acqua, che, come visto, è molto grande, rispetto a quello del gas.

Noi siamo ora in grado di tracciare la linea isoterma dell'acqua corrispondente alla temperatura di  $100^\circ$ . Quando  $V$  è molto grande, la linea ha quasi la forma di una iperbole per la quale si avrà

$$VP = 17500$$

Al diminuire di  $V$ , la curva si abbassa leggermente rispetto all'iperbole, di modo che quando  $V$  è uguale a  $1^{mc}650$ , si ha

$$VP = 17050$$

A partire da questo punto, la linea cambia improvvisamente forma e diviene una retta orizzontale  $bc$ , per la quale  $P$  è uguale a  $10323 \text{ kg}$ ; questa retta si estende da  $V = 1^{mc}650$  fino a  $V = 0^{mc}001$ , dove si produce un altro cambiamento improvviso di forma. La linea invece di essere esattamente orizzontale, diviene quasi verticale, pressapoco nella direzione di  $cp$ , poiché la pressione dovrebbe essere aumentata al di là dei limiti realizzabili con i nostri attuali metodi, prima che si possa produrre un cambiamento molto significativo nel volume dell'acqua.

La linea isoterma, nel caso considerato, si compone pertanto di tre parti. Nella prima parte, assomiglia alla linea isoterma di un gas perfetto, ma diminuendo il volume, la pressione si abbassa al di sotto di quanto indicato dalla legge di Boyle. Ciò non avviene del resto quando la linea si avvicina alla seconda parte  $bc$ , nella quale diviene una retta orizzontale. Questa parte della linea corrisponde alla condizione nella quale il corpo esiste parte allo stato liquido, parte allo stato gassoso, ed essa si estende dal volume del gas al volume del liquido alla stessa temperatura e pressione. La terza parte della linea è quella che corrisponde allo stato liquido del corpo, e bisogna considerarla sulla figura come una linea quasi verticale così ravvicinata alla linea  $cp$ , tanto da non poterla distinguere sulla scala del diagramma.

Nel diagramma, figura 14, la linea isoterma dell'acqua alla temperatura di  $100^\circ$ , punto normale di ebollizione, è rappresentata da  $abc_p$ , e quella corrispondente a  $150^\circ$  da  $dep_f$ .

Alla temperatura di  $150^\circ$  la pressione alla quale si ha condensazione è molto più grande, essendo uguale a  $48634 \text{ kg}/m^2$  e il volume al quale si trova ridotto il vapore prima che abbia inizio la condensazione è molto più piccolo, e uguale a  $0^{mc}485$ . Questo volume è indicato dal punto  $e$ . In questo punto il prodotto è uguale a 18724, ed è notevolmente più piccolo del prodotto 19821 che corrisponde ad un volume maggiore.

A questo punto inizia la condensazione, e prosegue fino a che tutto il vapore è condensato in acqua a  $150^\circ$  il cui volume è di circa  $1,036 \text{ L}$ . Questo volume è maggiore del volume dell'acqua a  $100^\circ$ .

Si vede quindi che la pressione alla quale si ha la condensazione aumenta con la temperatura. Si nota anche che la diminuzione di volume quando si ha la condensazione, è minore rispetto ad una bassa temperatura, e ciò per due motivi: in primo luogo perché il vapore occupa un volume meno grande quando all'inizio della condensazione; in secondo luogo, perché il volume del liquido, quando si condensa, è maggiore.

La linea tratteggiata del diagramma indica le pressioni e i volumi corrispondenti all'inizio delle fasi di condensazione, alle temperature indicate sui rami orizzontali delle isoterme.

Quando la pressione e il volume sono rappresentati da un punto al di sopra e a destra di questa curva, il corpo è interamente allo stato gassoso. Possiamo chiamare questa linea, la *linea del vapore*. Non è una linea isoterma.

Se la scala del diagramma è costruita in modo da poter rappresentare il volume dell'acqua condensata, possiamo tracciare un'altra linea tratteggiata vicino alla linea  $op$ , tale che tutti i punti alla sua sinistra rappresentano il corpo allo stato liquido. Possiamo chiamare questa la *linea dell'acqua*. Nelle condizioni di pressione e volume indicati dai punti posti tra le due linee, il corpo si trova in parte allo stato liquido e in parte a quello gassoso. Se tracciamo una orizzontale per il punto considerato, il rapporto tra i due segmenti di cui si compone questa linea compresa tra le due linee tratteggiate rappresenta il rapporto dei pesi del vapore e dell'acqua.

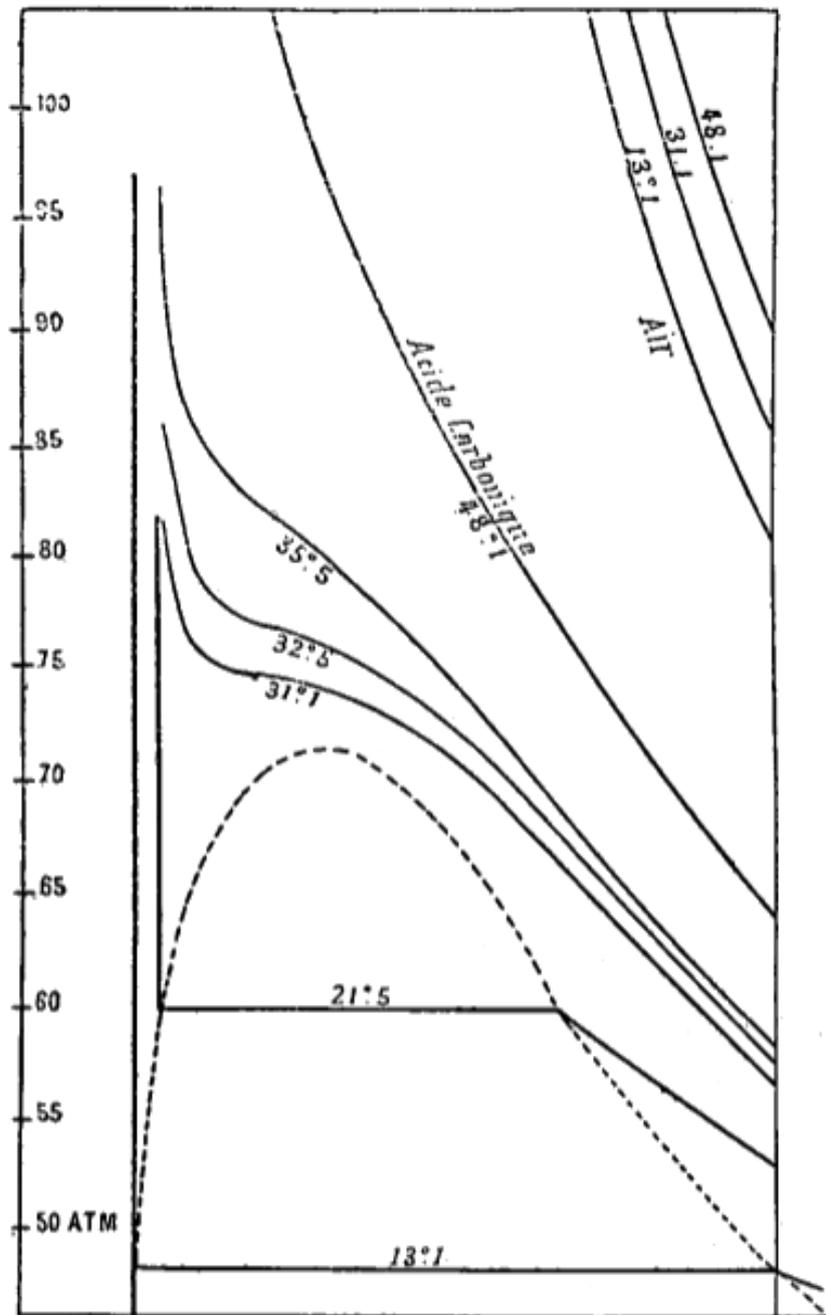


Figure 15

Sulla parte inferiore del diagramma dell'anidride carbonica, fig.15, si può constatare che le isoterme comprendono, a destra, una curva che rappresenta lo stato gassoso, poi una orizzontale che corrisponde al fenomeno di condensazione, e infine una parte quasi verticale che rappresenta lo stato liquido. Il ramo destro della linea tratteggiata, che dobbiamo in questo caso chiamare la linea del gas, corrisponde alla linea del vapore; e il ramo sinistro o linea del liquido corrisponde alla linea d'acqua che non si poteva distinguere sulla figura 14.

Poiché queste due linee, che abbiamo chiamato linee del vapore e del liquido, si avvicinano continuamente l'una all'altra, al crescere della temperatura, sollevano naturalmente un quesito. Si incontreranno? La caratteristica delle condizioni indicate dai punti compresi tra le linee consiste nel fatto che il liquido e il suo vapore possono esistere assieme, nelle stesse condizioni di temperatura e pressione, e senza che il vapore condensi, né che il liquido vaporizzi. Al di fuori di questa regione il corpo è interamente o allo stato di vapore, o allo stato liquido.

Se le due linee si incontrano, allora alla pressione indicata dal loro punto di congiunzione, non esiste temperatura alla quale il corpo possa trovarsi parte allo stato liquido, parte allo stato di vapore; il corpo deve quindi trovarsi interamente e poi convertito dallo stato di vapore allo stato liquido, senza condensazione, o, poiché in questo caso il liquido e il suo vapore hanno la stessa densità, si può sospettare che la distinzione che solitamente stabiliamo tra i liquidi e il vapore abbia perso del tutto significato.

La risposta a questa domanda è stata, in larga misura, preparata da una serie di ricerche molto interessanti.

Nel 1822, Cagniard de la Tour<sup>4</sup> fece delle osservazioni relative all'effetto di un'alta temperatura su liquidi racchiusi in tubi di vetro di capacità poco superiore al volume dei liquidi. Trovò che quando la temperatura è innalzata fino a un certo valore, la sostanza fino ad allora parte allo stato liquido, parte a quello gassoso, presentava improvvisamente un aspetto uniforme dappertutto, senza alcuna superficie di separazione, e senza alcun segnale che il corpo contenuto nel tubo fosse parte in uno stato e parte in un altro.

Ne concluse che a questa temperatura, tutto il corpo passava allo stato gassoso. La reale conclusione come ha mostrato il Dr. Andrews, è che le proprietà del liquido e quelle del vapore, si assomigliano sempre di più, e che, al di sopra di una certa temperatura, le proprietà del liquido non differiscono da quelle del vapore per nessun carattere apparente.

Nel 1823, un anno dopo le ricerche di Cagniard de la Tour, Faraday riuscì a liquefare con la sola pressione, parecchi corpi conosciuti solamente allo stato gassoso, e nel 1826 allargò di molto il cerchio della nostre conoscenze per quanto riguarda gli effetti della temperatura e della pressione sui gas. Faraday considera che al di sopra di una certa temperatura, che seguendo il Dr Andrews, possiamo chiamare temperatura critica della sostanza, nessun aumento di pressione produrrà il fenomeno che chiamiamo condensazione e suppone che la temperatura di 110° al di sopra dello 0° è probabilmente superiore alla temperatura critica dell'ossigeno, dell'idrogeno e dell'azoto<sup>5</sup>.

Il Dr Andrews ha studiato l'anidride carbonica in varie condizioni di temperatura e pressione, per stabilire le relazioni degli stati liquidi e gassosi, ed è giunto alla conclusione che gli stati liquidi e gassosi sono solamente forme largamente separate della stessa condizione della materia, e possono passare dall'una all'altra senza soluzione di continuità<sup>6</sup>.

L'anidride carbonica alla temperatura e pressione ordinaria è considerata come un gas. Le esperienze di Regnault e di altri hanno mostrato che al crescere della pressione, il volume diminuisce in una proporzione maggiore di quella di un gas che obbedisce alla legge di Boyle, e che quando la temperatura si innalza, la dilatazione è più grande di quella che risulterebbe dalla legge di Charles.

Le linee isoterme dell'anidride carbonica alle temperature e pressioni normali sono di conseguenza più appiattite e anche più separate di quelle dei gas più vicini a un gas perfetto.

Il diagramma (fig. 15) dell'anidride carbonica è tratto dalle memorie del Dr Andrews, ad eccezione della linea tratteggiata mostrante la regione nella quale la sostanza può esistere allo stato liquido in presenza del suo vapore. La linea di base del diagramma corrisponde, non alla pressione zero, ma a quella di 47 atmosfere.

La più bassa delle linee isoterme è quella di 13° C.

Questa mostra che la condensazione ha luogo a una pressione di circa 47 atmosfere. Si vede la sostanza separarsi in due parti distinte, quella superiore si trova allo stato di vapore o di gas e quella inferiore, allo stato liquido. Si può distinguere nettamente la superficie del liquido, e là dove questa superficie è vicina alle pareti del tubo, essa assume una certa curvatura, come la superficie dell'acqua in un tubo stretto.

Quando il volume diminuisce, una parte più grande della sostanza si condensa, fino a che è completamente condensata.

Esporrò le proprietà di questa linea isoterma con maggiore dettaglio, affinché il lettore possa confrontare le proprietà dell'anidride carbonica a 13° con quella dell'acqua a 100°.

- (1) Il vapore d'acqua, prima che la condensazione abbia inizio, possiede proprietà che coincidono quasi, anche se non completamente, con quelle di un gas perfetto. Quanto all'anidride carbonica, fino al momento in cui inizia a condensarsi, il suo volume è un poco superiore ai 3/5 del volume di un gas perfetto alla stessa temperatura e pressione. Le linee isoterme corrispondenti per l'aria sono raffigurate sul diagramma e si vede quanto l'isoterma dell'anidride carbonica si è abbassata, rispetto a quella dell'aria, prima che inizi la condensazione.
- (2) Il vapore, quando è condensato, occupa meno della 1600—sima parte del suo volume iniziale. L'anidride carbonica, d'altra parte, occupa quasi un quinto del suo volume misurato all'inizio della condensazione. Ecco perché possiamo tracciare completamente la linea tratteggiata di condensazione dell'anidride carbonica sul diagramma, mentre nel caso dell'acqua sarà necessario un microscopio per distinguere questa linea dall'asse delle pressioni.

<sup>4</sup>*Annales de physique et de chimie*, seconda serie, XXI e XXII.

<sup>5</sup>Secondo le esperienze di M. Wroblewsky, le temperature critiche sono di -112° per l'ossigeno e di -146° per l'azoto. Secondo un calcolo di M. Sarrau, la temperatura critica dell'idrogeno sarebbe di -174°. - Traduttore

<sup>6</sup>La nostra concezione riguardante la differenza tra stati liquidi e gassosi è unicamente basata: 1° sulla differenza di comprimibilità; 2° sulla limitata dilatazione dei liquidi, e illimitata dei gas; 3° sulla differenza di densità, e dalle conseguenze che ne derivano dal punto di vista delle percezioni muscolari ed ottiche. Ma queste differenze sono solo differenze di grado, e si può pensare che esse si annullino; in questo caso la nostra concezione di una differenza di stato non si basa più su alcun fenomeno visibile, e scompare per forza. Il corpo è ad uno stato tale che la sua comprimibilità è grande, che la sua dilatazione è illimitata, e che le sue proprietà meccaniche e ottiche variano gradualmente con la pressione o la temperatura, stato che, dal punto di vista delle nostre sensazioni, deve somigliare presto a quello dei gas piuttosto che a quello dei liquidi in virtù della densità minore del corpo, e della sua illimitata dilatazione. - Trad.

- (3) Il vapore, quando è condensato alla temperatura di  $100^\circ$ , si tramuta in un liquido con proprietà che non differiscono grandemente da quelle dell'acqua fredda. La dilatazione dell'acqua a  $100^\circ$  sotto l'azione del calore e la sua comprimibilità sono probabilmente un poco più grandi di quelle dell'acqua fredda, ma non sufficienti perché le si possa constatare senza misure molto precise.

L'anidride carbonica liquida, come è stato osservato dapprima da Thilorier, si dilata, quando la temperatura si innalza anche molto più di un gas, e come ha mostrato il Dr Andrews si contrae sotto la pressione molto più di un liquido comune. Da esperienze del Dr Andrews, risulta anche che la sua comprimibilità diminuisce al crescere della pressione. Questi risultati appaiono anche sul diagramma. L'anidride carbonica è, di conseguenza, molto più comprimibile di un liquido comune, e si constata, in base alle esperienze di Andrews, che la sua comprimibilità diminuisce al ridursi del volume.

Si vede quindi che l'anidride carbonica liquida sotto l'azione del calore e della pressione, si comporta in modo molto diverso dai liquidi comuni, e si avvicina, sotto certi aspetti, a un gas.

Se esaminiamo l'isoterma seguente, corrispondente alla temperatura  $21^\circ 5$ , la somiglianza tra lo stato liquido e quello gassoso è ancora più sorprendente. A questa temperatura la condensazione si ha con una pressione di 60 atmosfere, e il liquido occupa quasi un terzo del volume del gas. Il gas, eccessivamente denso, si avvicina, nelle sue proprietà, al liquido eccessivamente leggero. Tuttavia vi è sempre una separazione ben netta tra lo stato liquido e gassoso, anche vicini alla temperatura critica. Il Dr Andrews ha determinato questa temperatura che è di  $30^\circ 92$ . Ad una tale temperatura, e ad una pressione tra 73 e 75 atmosfere, l'anidride carbonica sembra essere al suo punto critico. Non è possibile scoprire alcuna separazione tra un liquido e un vapore, ma nello stesso tempo piccole variazioni di pressione o di temperatura producono variazioni così grandi di densità, che si possono osservare nel tubo parvenze di movimenti, e oscillazioni che presentano, in un modo molto più esagerato, le stesse apparenze delle miscele di liquido a diverse densità, o del moto di una colonna d'aria calda attraverso strati più freddi.

La linea isoterma della temperatura  $31^\circ$  passa al di sopra del punto critico. Durante tutta la compressione, la sostanza non è mai nello stesso tempo in stati diversi nelle diverse parti del tubo. Per le pressioni inferiori a  $73 \text{ atm}$  la linea isoterma, benché molto più appiattita di quella di un gas perfetto, gli assomiglia nei suoi tratti generali. Da  $73$  a  $75 \text{ atm}$  il volume diminuisce molto rapidamente, ma non in modo brusco. Al di sopra delle  $73 \text{ atm}$  il volume diminuisce meno velocemente rispetto a un gas perfetto, ma sempre più rapidamente rispetto alla maggior parte dei liquidi.

Nelle isoterme di  $32^\circ 5$  e  $35^\circ 5$ , possiamo osservare ancora un leggero aumento della comprimibilità quasi negli stessi punti del diagramma, ma nell'isoterma  $48^\circ$ , la curva è interamente concava verso l'alto, e non differisce dalla linea isoterma di un gas perfetto se non perché più appiattita, mostrando così che a pressioni comuni il volume è poco inferiore di quanto previsto dalla legge di Boyle.

Alla temperatura di  $48^\circ 1$ , l'anidride carbonica ha tutte le proprietà di un gas, e gli effetti del calore e della pressione su questo gas non differiscono dagli effetti su un gas perfetto, tranne che per quantità osservabili solo con esperienze minuziose.

Non vi è nulla che possa portarci a credere che un fenomeno analogo a quello della condensazione si produrrebbe, ad una pressione grande a piacere, alla temperatura di  $48^\circ 1$ .

Infatti, possiamo convertire l'anidride carbonica in liquido senza un brusco cambiamento di stato.

Supponiamo che la temperatura dell'anidride carbonica gassosa sia di  $10^\circ$ ; possiamo dapprima portare la sua temperatura a  $31^\circ$ , superiore a quella del punto critico. Aumentiamo poi gradualmente la pressione fino a che diviene uguale, per esempio, a  $100 \text{ atm}$ . Durante questa operazione, non si manifesta alcun segno di condensazione. Infine, raffreddiamo la sostanza, sempre alla pressione di  $100 \text{ atm}$  fino a  $10^\circ$ . Durante questa seconda operazione, non si osserva ancora alcun cambiamento di stato, e tuttavia l'anidride carbonica a  $10^\circ$  e ad una pressione di  $100 \text{ atm}$  possiede tutte le proprietà di un liquido. Alla temperatura di  $10^\circ$ , non avremmo potuto, tramite la compressione, convertire l'anidride carbonica gassosa in un liquido senza fargli subire una brusca condensazione, ma tramite il procedimento che consiste nel comprimere il gas a una temperatura più elevata, abbiamo potuto realizzare il passaggio di stato da gassoso a liquido, senza che il corpo abbia, in un qualunque momento, subito un brusco cambiamento di stato simile a quello che costituisce la comune condensazione.

Ho descritto in dettaglio le esperienze del Dr Andrews sull'anidride carbonica, poiché ci danno l'idea più completa fin qui ottenibile sui rapporti tra lo stato liquido e quello gassoso, e del modo secondo il quale le proprietà di un gas possono, in un modo continuo e con passi infinitesimi, trasformarsi in quelle di un liquido.

Le temperature critiche della maggior parte dei liquidi comuni sono molto maggiori di quelle dell'anidride carbonica, e la loro pressione allo stato critico è così grande che le esperienze divengono difficili e pericolose. M. Cagniard de la Tour ha dati i valori seguenti della pressione e della temperatura al punto critico di diverse sostanze:

|                     | Temperatura | Pressione |
|---------------------|-------------|-----------|
| Etere               | 187,5°      | 37,5 atm  |
| Alcool              | 258,5°      | 119,0 atm |
| Solfuro di carbonio | 262,5°      | 66,5 atm  |
| Acqua               | 411,5°      |           |

Nel caso dell'acqua la temperatura corrispondente al punto critico era così elevata che cominciò ad intaccare il tubo che la conteneva.

La temperatura critica dei gas detti permanenti è probabilmente estremamente bassa, di modo che non possiamo, tramite nessun metodo noto, produrre un livello di freddo, anche combinato con forti pressioni, sufficienti a condensare questi corpi<sup>7</sup>.

Il professor James Thomson ha lanciato l'idea che le curve isoterme a temperature inferiori a quelle del punto critico sono interrotte solo in apparenza, e che la loro vera forma è simile nei suoi tratti generali a quelli della curva *ABCDEFGHK*.

Ciò che caratterizza questa curva, è che tra le pressioni indicate dalle linee orizzontali *BF* e *DH*, una qualunque orizzontale come *CEG* taglia la linea in tre diversi punti. L'interpretazione letterale di questa circostanza geometrica sarà che il fluido a questa temperatura e a questa pressione può esistere in tre stati. Uno di questi stati, indicato da *C*, corrisponde evidentemente allo stato liquido. Un altro indicato da *G*, corrisponde allo stato gassoso. In un punto intermedio *E*, la direzione della curva indica che il volume e la pressione aumentano o diminuiscono simultaneamente. Alcuni corpi che godono di questa proprietà non possono esistere in equilibrio stabile, poiché la minima variazione basterebbe a provocare un brusco passaggio allo stato liquido o a quello gassoso. Possiamo di conseguenza limitarci ai punti *C* e *G*.

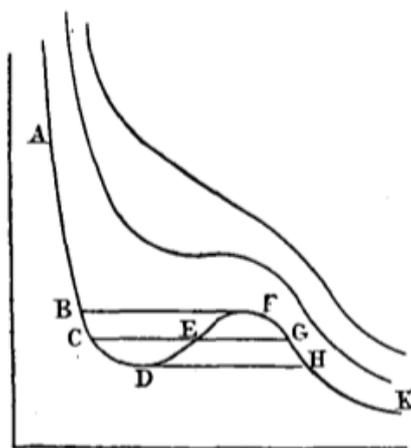


FIGURA 6.0.1.

Conformemente alla teoria degli scambi, che svilupperemo in un altro capitolo, quando un liquido è a contatto con il suo vapore, la rapidità dell'evaporazione dipende dalla temperatura del liquido e la rapidità della condensazione dipende dalla densità del vapore. Di conseguenza vi è per ogni temperatura una densità di vapore determinata, e quindi una pressione determinata (rappresentata dall'orizzontale *CG*) alla quale l'evaporazione compensa esattamente la condensazione. Alla pressione indicata da questa orizzontale, il liquido sarà in equilibrio con il suo vapore. A pressioni superiori, il vapore, se è a contatto con il liquido, si condenserà, e a pressioni inferiori, il liquido a contatto con il vapore evaporerà. Da ciò segue che la linea isoterma, dedotta dalle comuni esperienze, comprenderà la curva *ABC*, la linea retta *CG*, e la curva *GK*.

Ma il Professor James Thomson ha mostrato che, mediante opportuni artifici, possiamo scoprire l'esistenza di altre parti della curva isoterma. Così sappiamo che la porzione di curva corrispondente allo stato liquido si estende al di là del punto *C*; poiché se il liquido è completamente liberato dall'aria e da altre impurità, e si trova a contatto solo con le pareti del recipiente, pareti alle quali aderisce strettamente, la pressione potrà essere ridotta ben al di sotto di quella indicata dal punto *C*, senza che abbia luogo alcun cambiamento nello stato del liquido, fino a che infine, un qualche punto tra *C* e *D*, avvia il fenomeno di ebollizione violenta descritto in precedenza.

Consideriamo poi il corpo interamente allo stato gassoso, come indica il punto *K* e comprimiamolo senza cambiarne la temperatura, fino a che si trova nello stato indicato dal punto *G*. Se esistono gocce di liquido nel vapore, o se le pareti del recipiente possono bagnarsi, la condensazione avrà inizio. Ma se non esiste alcuna condizione favorevole alla condensazione, la pressione potrà essere aumentata, e il volume diminuirà fino allo

<sup>7</sup>Dopo che queste righe sono state scritte, nuove esperienze hanno permesso di ottenere la condensazione dei gas permanenti. Trad.

stato del vapore rappresentato dal punto  $F$ . A questo punto avrà luogo la condensazione, se essa non è prodotta prima<sup>8</sup>.

L'esistenza di questa variabilità nelle condizioni di condensazione, anche se assai probabile, non è ancora stata stabilita dall'esperienza, come lo è stata invece la variabilità nelle condizioni di evaporazione, ma il Prof. J. Thomson ha mostrato che, dallo studio della condensazione dovuta alla rapida espansione del vapore in un recipiente munito di una camicia di vapore, si potrebbe constatare l'esistenza di una parte della curva isoterma in questione.

La condizione, tuttavia, rappresentata dalla porzione  $DEF$  della curva isoterma non può mai essere realizzata in una massa omogenea, poiché il corpo sarà essenzialmente instabile, poiché la pressione aumenterà con il volume. Non possiamo quindi sperare di trovare una prova sperimentale sull'esistenza di questa porzione della curva, a meno che, come suggerito dal Prof. J. Thomson, questo stato di cose non esista in qualche parte del sottile strato superficiale di transizione di un liquido verso il proprio gas; è in questo strato che hanno origine i fenomeni di capillarità.

---

<sup>8</sup>Vedere il capitolo sulla capillarità

## PROPRIETÀ DI UN CORPO CHE NON PUÒ NÉ PERDERE NÉ RICEVERE CALORE

Fin qui abbiamo considerato, tra le proprietà dei corpi, il volume occupato da un peso dato, la pressione per metro o centimetro quadrato, e la temperatura supposta uniforme. Quando per cambiare lo stato del corpo, era necessario fare intervenire il calore, non abbiamo tenuto alcun conto delle quantità di calore perse o acquistate dal corpo.

Per misurare le quantità di calore bisogna fare ricorso ai procedimenti descritti nel capitolo sulla calorimetria, o a processi equivalenti. Tuttavia prima di affrontare la questione da questo punto di vista, esamineremo il caso, molto importante, dove i cambiamenti che si verificano consistono nello scambio di calore, in un verso o nell'altro, tra i corpi considerati e quelli che li circondano.

Allo scopo di associare alle verità scientifiche delle rappresentazioni mentali richiamabili facilmente, immagini che imprinono meglio queste verità nella mente, supporremo che il corpo sia contenuto in un cilindro munito di un pistone, e che il cilindro e il pistone siano entrambi assolutamente impermeabili al calore. Il calore non solo non può trasmettersi attraverso il cilindro o il pistone, ma nessuno scambio di calore può avvenire tra i corpi e la materia stessa del cilindro o del pistone.

Non esistono, in natura, sostanze assolutamente impermeabili al calore, di modo che il modello indicato, non può mai essere completamente realizzato; ma è sempre possibile constatare, in ogni caso particolare, se è stato perso o acquisito calore dal corpo, benché le modalità di verifica, e i dispositivi necessari per verificarlo siano complessi. Nella presente esposizione, la descrizione dei dettagli delle esperienze farà solo distrarre la nostra attenzione dai fatti più importanti. Rimanderemo di conseguenza, tutta la descrizione dei metodi sperimentali reali fino a che non avremo spiegato i principi sui quali essi si basano. Sviluppando questi principi, impiegheremo gli esempi più idonei senza ammettere del resto che siano fisicamente realizzabili.

Supporremo pertanto il corpo posto in un cilindro, con il suo volume e la sua pressione regolati da un pistone, e che, durante i cambiamenti di volume e di pressione, non avvenga alcuno scambio di calore tra i corpi considerati e quelli esterni.

La relazione tra il volume e la pressione, sarà rappresentata da una curva tracciata sul diagramma indicatore durante il moto del pistone, esattamente come nel caso delle linee isoterme già descritte. La sola differenza è che, mentre nel caso delle linee isoterme, il corpo era sempre mantenuto a una sola e uguale temperatura, nel caso attuale, il corpo non può né assorbire né cedere calore, che, come vedremo, è una condizione del tutto differente.

La linea tracciata sul diagramma, in questo caso, è stata chiamata dal Professor Rankine, una linea *adiabatica*, poiché è definita dalla condizione che il calore non possa essere trasmesso attraverso il recipiente che racchiude il corpo.

Siccome le proprietà del corpo sottoposto a questa condizione, sono completamente definite dalle linee adiabatiche, le comprendiamo meglio, se le associamo con i tratti corrispondenti delle linee in questione.

La prima cosa che bisogna osservare è che la pressione aumenta al diminuire del volume. In realtà, se, in certe circostanze, la pressione diminuisse al diminuire del volume, il corpo sarebbe in uno stato instabile, e si contrarrebbe improvvisamente o esploderebbe, in modo da ritrovarsi in condizioni simili a quando la pressione aumenta e il volume diminuisce.

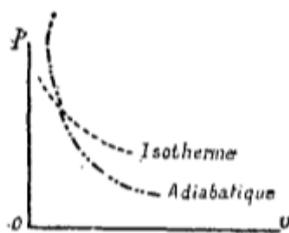


FIGURA 7.0.1.

fig. 17

Di conseguenza le linee adiabatiche si inclinano verso il basso, da sinistra a destra, come rappresentate in figura 17.

Se la pressione aumenta continuamente fino alla pressione massima che possiamo produrre, il volume diminuisce con continuità, ma sempre più lentamente, di modo che non possiamo dire se esiste un volume limite, tale che l'intera pressione, per quanto grande sia, non possa portare il corpo a un volume più piccolo.

In realtà, non possiamo tracciare le adiabatiche oltre un certo limite, e di conseguenza non possiamo affermare nulla sulla loro parte superiore, tranne che esse non possono allontanarsi dall'asse delle pressioni, senza che il volume aumenti al crescere della pressione. Se d'altro canto, supponiamo che il pistone sia sollevato, in modo da aumentare il volume, la pressione diminuirà.

Se il corpo è allo stato gassoso, o assume questo stato durante l'operazione, continuerà ad esercitare una pressione sul pistone, anche quando il volume è aumentato in una proporzione enorme. Non abbiamo alcun motivo sperimentale di credere che la pressione si ridurrebbe a zero, se il volume divenisse sufficientemente grande. Per i corpi gassosi, di conseguenza, la linea si estende indefinitamente nella direzione dell'asse dei volumi e si avvicina asintoticamente a tale asse.

Quanto ai corpi che non si trovano inizialmente sotto forma di gas, quando la pressione è sufficientemente ridotta, assumono questa forma, e si sostiene che non abbiamo alcuna prova che una sostanza, per quanto compatta e ad una temperatura bassa a piacere, non si disperderà prima o dopo nello spazio, per una specie di evaporazione, se non è sottoposta ad alcuna pressione esterna.

L'odore attraverso il quale metalli come il ferro e il rame si possono riconoscere è un indicatore ulteriore del fatto che corpi, in apparenza molto stabili, perdono continuamente loro parti sotto una forma molto tenue; se in questi casi possiamo scoprire questo fenomeno solo tramite l'odore, in altri casi, possiamo non avere questa possibilità perché tale perdita non è rilevabile dal nostro senso dell'odorato.

Comunque sia, vi sono molti corpi che non sembrano esercitare alcuna pressione, quando il volume ha raggiunto un certo valore. Inoltre, se vi è pressione, essa è troppo debole per essere misurata. Le linee che rappresentano questi corpi possono senza errore significativo, essere considerate come incontranti l'asse dei volumi del diagramma nei limiti della figura.

La seconda cosa da osservare a proposito delle linee adiabatiche, è che nei punti in cui esse intersecano le linee isoterme, sono sempre più inclinate di quelle.

In altre parole, per diminuire il volume di una quantità data, serve un maggior aumento di pressione quando la sostanza non può cedere né acquisire calore rispetto a quando è mantenuta a temperatura costante.

È un esempio di un principio più generale applicabile al cambiamento che subisce lo stato di un corpo sotto l'azione di una forza di natura qualunque. Nel caso in cui il corpo è sottoposto a qualche limitazione, serve una forza maggiore per produrre il cambiamento rispetto a quando il corpo è libero da tutte le limitazioni sebbene posto in circostanze simili.

Nel caso reale, possiamo ammettere che la condizione di costanza della temperatura può realizzarsi impiegando un cilindro costruito con una sostanza perfettamente conduttrice di calore, e immergendolo in un fluido, pure perfetto conduttore di calore, e la cui capacità calorica sia così grande che tutto il calore che assorbe o cede non modifichi in modo significativo la sua temperatura.

In questo caso il cilindro esercita un vincolo sul volume del corpo che non può sfuggire attraverso le pareti ma non esercita alcuna limitazione sul calore contenuto nel corpo e che può passare liberamente in un senso o nell'altro attraverso le pareti del cilindro.

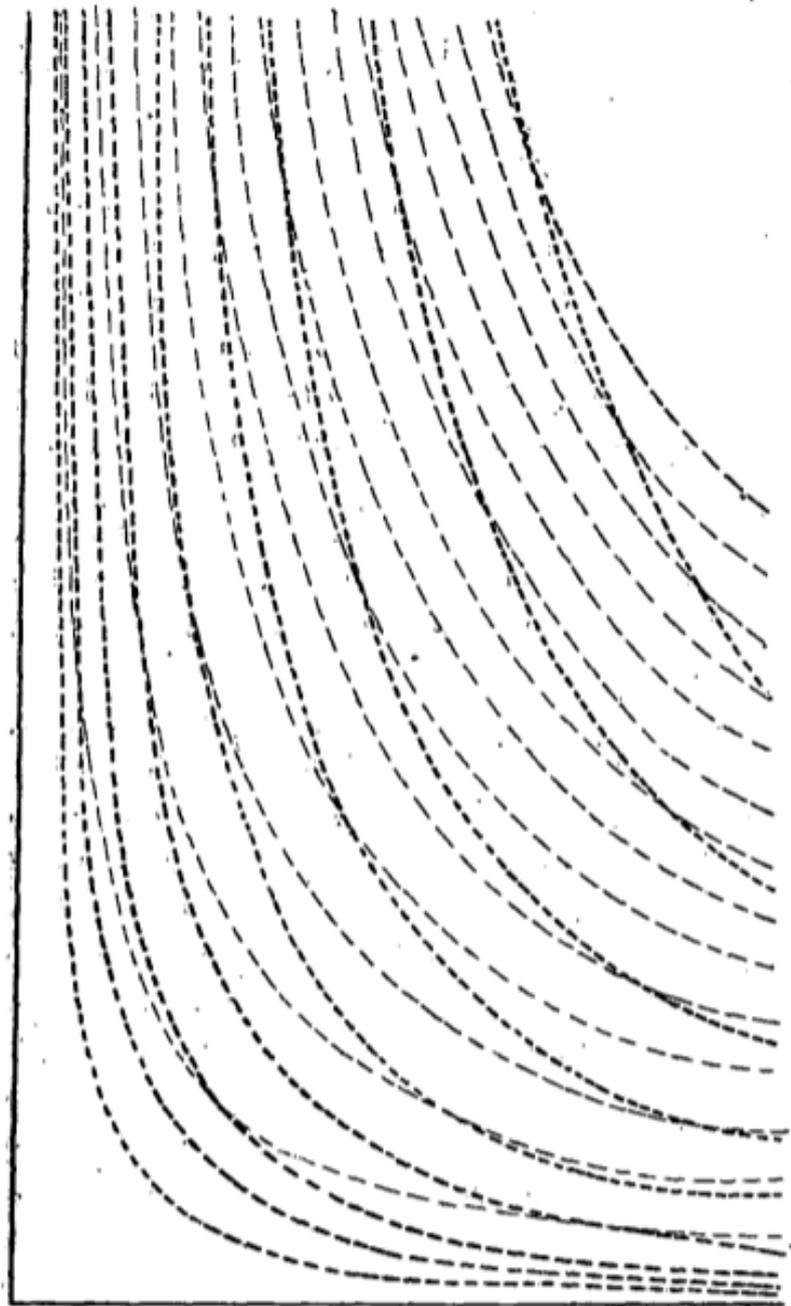
Se supponiamo ora che le pareti del cilindro non conducono calore, non cambia nulla, tranne che il calore non può più passare dall'interno all'esterno o viceversa.

Se nel primo caso, il movimento del pistone dà origine a una trasmissione di calore attraverso le pareti, nel secondo caso, quando questa trasmissione non può aver luogo, serve maggiore forza per produrre un moto del cilindro, e ciò a causa della maggiore limitazione alla quale è sottoposto il sistema sul quale la forza agisce.

Possiamo dedurre da ciò l'effetto che la compressione di un corpo esercita sulla sua temperatura, quando non è consentito alcuno scambio di calore con i corpi esterni.

Abbiamo visto che in tutti i casi la pressione aumenta in una proporzione maggiore rispetto al caso con temperatura costante; cioè che se si suppone dato l'aumento di pressione, la diminuzione di volume è meno grande quando il calore non può passare all'esterno, oppure che, il volume, dopo la compressione, è maggiore quando il calore è confinato rispetto a quando la temperatura è costante.

Quasi tutti i corpi si dilatano quando la loro temperatura si innalza per cui, a parità di pressione, un volume maggiore corrisponde a una temperatura maggiore. In questi corpi, di conseguenza, la compressione produce un innalzamento di temperatura, se il calore non può sfuggire, ma se i cilindri lasciano passare il calore, appena la temperatura si innalza, il calore passa all'esterno, e se la compressione avviene lentamente, l'effetto termico principale della compressione sarà la perdita da parte del corpo di una certa quantità di calore.



*Lignes thermiques de l'air.*

*Isothermes* - - - - -

*Adiabatiques* - - - - -

Fig. 18.

La figura 18 rappresenta le linee isoterme e adiabatiche dell'aria. Le linee adiabatiche sono più inclinate rispetto alle isoterme.

Vi sono tuttavia alcuni corpi che si contraggono invece di dilatarsi, quando la loro temperatura si innalza. Quando si esercita una pressione su questi corpi, la compressione prodotta è, come nel primo caso, minore quando il calore non può passare liberamente, che quando la temperatura è mantenuta costante. Il volume dopo la compressione è di conseguenza, come prima, maggiore a temperatura è costante; ma poiché in questi corpi un aumento di volume indica un abbassamento di temperatura, ne segue che, invece di scaldarsi si raffreddano per la compressione, e che, se le pareti del cilindro lasciano passare calore, una certa quantità di calore passerà dall'esterno all'interno al fine di ristabilire l'equilibrio di temperatura.

Durante un cambiamento di stato, quando ad una pressione data, il volume cambia in modo considerevole, senza variazione di temperatura, al passare delle porzioni successive della sostanza da uno stato all'altro, le linee isoterme, come visto, sono orizzontali. Le linee adiabatiche, tuttavia sono inclinate da sinistra a destra.

Un aumento qualunque di pressione determina il passaggio di una parte del corpo a quello dei due stati sotto il quale occupa il volume più piccolo. In tal caso, cederà calore se, come nel caso di un liquido e del suo vapore, il corpo cede calore passando ad uno stato più denso; ma se, come nel caso del ghiaccio e dell'acqua, il ghiaccio assorbe calore per ridursi alla forma più densa dell'acqua, un aumento di pressione farà fondere una parte del ghiaccio, e la miscela diverrà più fredda.

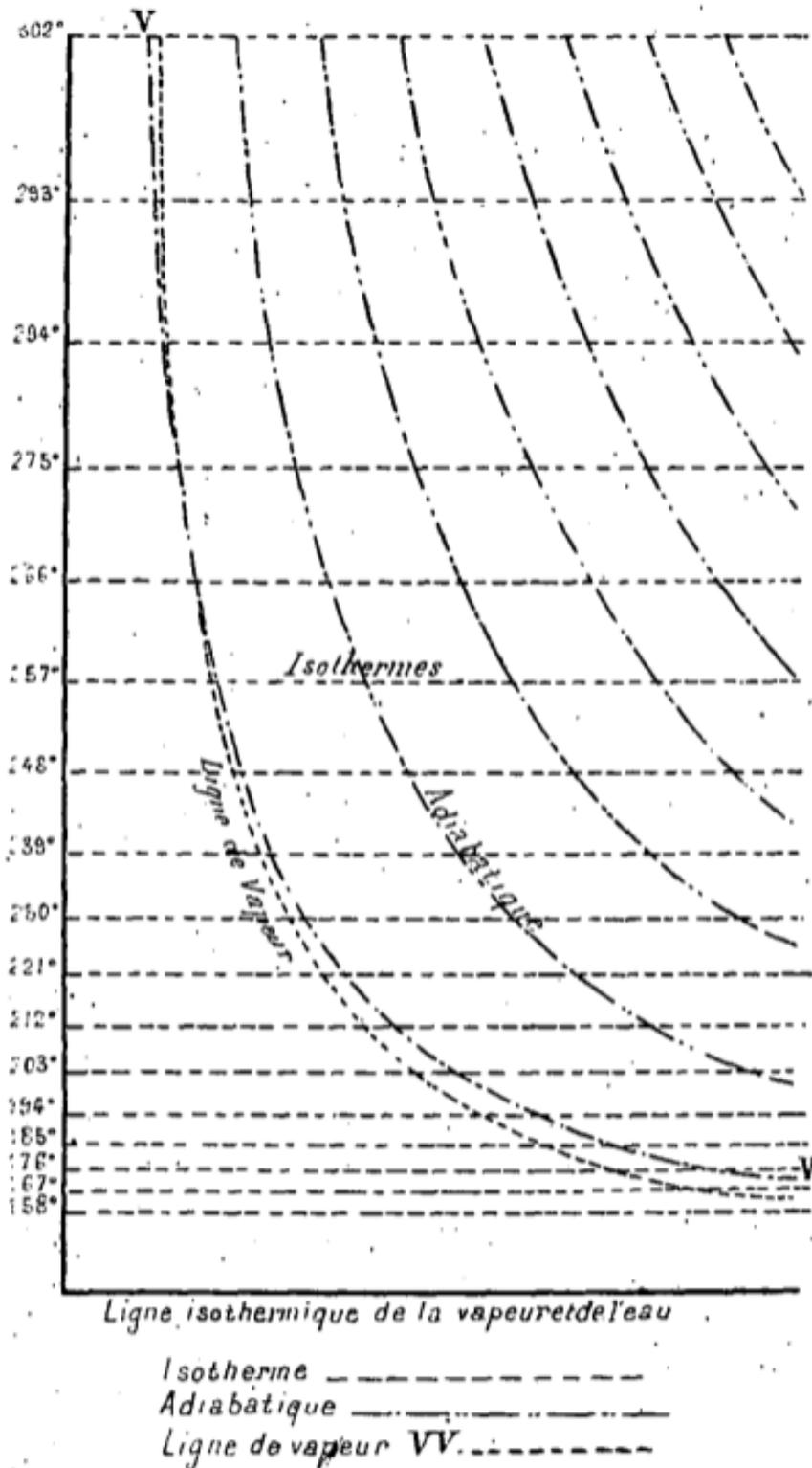


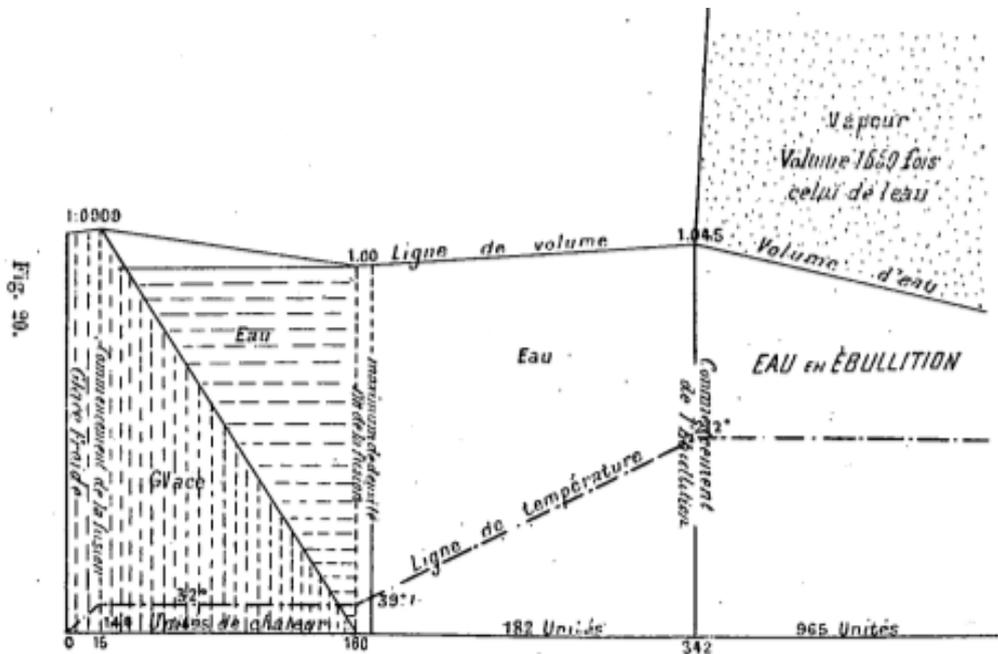
Fig. 19.

La fig. 19 rappresenta le linee isoterme e adiabatiche del vapore in presenza di acqua. Le linee isoterme sono qui orizzontali. È pure tracciata la linea di un chilogrammo di vapore saturo  $vv'$ . La sua inclinazione rispetto all'orizzontale è minore di quella delle linee adiabatiche. Di conseguenza quando il calore non può passare all'esterno, un aumento di pressione produce la vaporizzazione di una parte dell'acqua, e una diminuzione di

pressione comporta una parziale condensazione. È ciò che è stato mostrato per la prima volta da Clausius e Rankine.

Per mezzo dei diagrammi delle linee isoterme e adiabatiche, le proprietà termiche di una sostanza possono essere completamente definite, come vedremo, nel capitolo seguente. Da un punto di vista scientifico, questa forma di rappresentazione è di gran lunga la migliore, ma per interpretare il diagramma, è necessario avere qualche conoscenza di termodinamica.

Tuttavia, per aiutare il lettore a ricordare le proprietà di un corpo, si può utilizzare il modo seguente di rappresentare le variazioni di volume e di temperatura a pressione costante, sebbene questo metodo sia privo di quei meriti scientifici che danno un valore così grande ai diagrammi indicatori nelle esperienze e ricerche.



Il diagramma di fig. 20 rappresenta l'effetto del calore su un chilogrammo di ghiaccio a  $18^\circ$  sotto zero. Le quantità di calore fornito al ghiaccio sono indicate dalle lunghezze misurate sulla linea di base indicata con "unità di calore". Il volume del corpo è rappresentato dalla lunghezza della perpendicolare compresa tra la linea di base e la linea rappresentante il volume e la temperatura è data dalla lunghezza della perpendicolare compresa tra questa stessa linea di base e la linea tratteggiata indicata con «linea di temperatura».

Il calore specifico del ghiaccio è di circa 0.5 di modo che servono 9 unità di calore per innalzare la temperatura da  $-18^\circ$  a  $0^\circ$ . Il peso specifico del ghiaccio a  $0^\circ$  è, secondo Bunsen, uguale a 0,91674, di modo che il suo volume rispetto all'acqua a  $0^\circ$  è uguale a 1,0908.

Quando il ghiaccio comincia a fondere, la temperatura rimane costante e uguale a  $0^\circ$ , ma il volume del ghiaccio diminuisce e il volume dell'acqua aumenta, come mostra la linea indicata «volume del ghiaccio». Il calore latente del ghiaccio è di 79.25 e il fenomeno di fusione continua finché il ghiaccio ha assorbito 79,25 unità di calore, e tutto si è convertito in acqua a  $0^\circ$ .

Il volume dell'acqua a  $0^\circ$ , è secondo M. Despretz uguale a 1,000127. Il calore specifico a questa temperatura è di poco superiore all'unità, ed è esattamente uguale all'unità a  $4^\circ$  e all'aumentare della temperatura, aumenta, cosicché per scaldare dell'acqua da  $0^\circ$  a  $100^\circ$ , servono circa 104 unità di calore invece di 100. Il volume dell'acqua diminuisce fino a che la temperatura diviene uguale a  $4^\circ$ , e allora il volume è esattamente uguale a 1, poi l'acqua si dilata dapprima lentamente, poi più rapidamente al crescere della temperatura; a  $100^\circ$ , il volume dell'acqua è allora uguale a 1,04315.

Continuando a cedere calore all'acqua, mantenendo la pressione uguale a quella atmosferica, si provoca l'ebollizione dell'acqua. Ogni unità di calore, bastante per la vaporizzazione di  $1/536$  di chilogrammo, e il volume del vapore è 1700 volte quello dell'acqua. Si potrebbe prolungare il diagramma in modo da rappresentare tutto il fenomeno di vaporizzazione. Questo fenomeno necessita dell'impiego di 536 unità di calore, e la lunghezza della linea di base raggiungerà 3,25 m. In questo punto, tutta l'acqua sarà trasformata in vapore, e il vapore occuperà un volume uguale a 1700 volte quello dell'acqua. La linea verticale che rappresenterà sul diagramma il volume del vapore sarà uguale a 85 m. La temperatura sarà ancora di  $100^\circ$ . Ma se continuiamo a fornire calore al vapore, sempre a pressione atmosferica, la sua temperatura crescerà in maniera uniforme in ragione di  $2^\circ 08$  per unità di calore, essendo il calore specifico del vapore uguale a 0,4805.

Il volume del vapore surriscaldato aumenta così in modo regolare ed è proporzionale alla sua temperatura assoluta contata a partire da  $-272^\circ$ .

LE MACCHINE TERMICHE<sup>1</sup>

Fin qui abbiamo usato il diagramma indicatore solo per spiegare la relazione esistente tra volume e pressione di un corpo in date condizioni termiche.

La condizione che la temperatura sia costante si esprime attraverso le linee isoterme, e la condizione che non vi sia alcuno scambio di calore determina le linee adiabatiche. Dobbiamo ora continuare ad applicare lo stesso metodo alla misura delle quantità di calore e del lavoro meccanico.

A pagina 44, abbiamo mostrato che se la matita dell'indicatore si muove da  $B$  a  $C$ , allora il volume del corpo aumenta da  $Ob$  a  $Oc$  passando da una pressione iniziale  $Bb$  ad una finale  $Cc$ .

Il lavoro compiuto dal corpo che esercita una pressione sul pistone, durante il moto è rappresentato dall'area  $BcCb$ , e poiché il volume aumenta durante l'operazione, è il corpo che effettua lavoro sul pistone, e non il contrario.

Nelle macchine termiche reali, come le macchine a vapore e ad aria, la forma del contorno descritto dalla matita dipende dalle disposizioni degli organi di movimento della macchina, per esempio dall'apertura e chiusura delle valvole che servono ad introdurre o ad espellere vapore.

Siccome qui si tratta solo di chiarire i principi della scienza, e di ben comprendere la teoria meccanica del calore, descriveremo il funzionamento di una macchina del tutto fittizia, che è impossibile costruire, ma molto facile da immaginare.

Questa macchina è stata inventata e descritta da Sadi Carnot nelle sue *"Riflessioni sulla Forza motrice del fuoco"*, pubblicate nel 1824. Essa è chiamata macchina reversibile di Carnot per i motivi che spiegheremo più avanti.

Tutti i dispositivi di questa macchina sono solo pensati allo scopo di chiarire la teoria, e non per rappresentare ciò che succede realmente in una macchina.

Lo stesso Carnot credeva alla natura materiale del calore, e di conseguenza fu portato a introdurre affermazioni erronee per quanto riguarda le quantità di calore che la macchina assorbe o libera. Siccome il nostro scopo è solo quello di esporre i principi della teoria del calore e non di farne la storia, approfitteremo del progresso importante compiuto da Carnot evitando l'errore nel quale è caduto<sup>2</sup>.

Sia  $D$  il corpo che compirà un lavoro e che può essere una sostanza qualunque sottoposta in un modo qualunque al calore, ma che supporremo essere, per precisione, sia aria, sia vapore, sia in parte vapore e in parte acqua alla stessa temperatura.

Il corpo è contenuto in un cilindro munito di un pistone. Si suppone che le pareti laterali del cilindro e il pistone siano perfettamente isolanti, ma che il fondo del cilindro sia un conduttore perfetto, e che possieda una capacità calorifica così piccola che la quantità di calore necessaria per modificare la sua temperatura sia trascurabile.

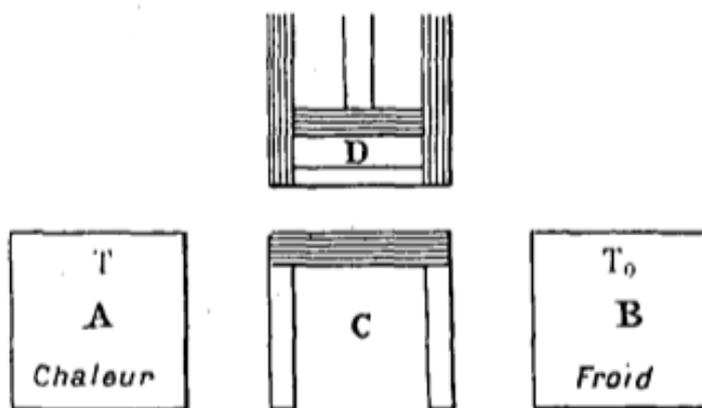


Fig. 21.

<sup>1</sup>Le macchine termiche sono quelle la cui forza motrice è il calore, come le macchine a vapore, a gas, ad etere.

<sup>2</sup>E che più tardi rettificato nelle note recentemente pubblicate. - traduttore

$A$  e  $B$  sono due corpi la cui temperatura è mantenuta costante.  $A$  è mantenuto sempre a una temperatura  $T$  e  $B$  ad una temperatura  $T_0$  inferiore a  $T$ .  $C$  è un sostegno per il cilindro, la cui faccia superiore è un perfetto isolante del calore.

Supponiamo che il corpo contenuto nel cilindro sia alla temperatura  $T_0$  del corpo freddo  $B$ , e che il suo volume e la sua pressione siano rappresentati sul diagramma indicatore da  $Oa$  e  $aA$ , essendo il punto  $A$  sulla linea isoterma che corrisponde alla temperatura più bassa  $T_0$ .

*Prima Operazione.* - Poniamo ora il cilindro sul supporto conduttore in modo che il calore non possa dissiparsi, e facciamo muovere il cilindro dall'alto in basso, diminuendo così il volume del corpo. Poiché nessuna quantità di calore può essere ceduta, la temperatura si innalzerà, e la relazione tra il volume e la pressione in un momento qualunque sarà rappresentata dalla linea adiabatica  $AB$ , tracciata dalla matita.

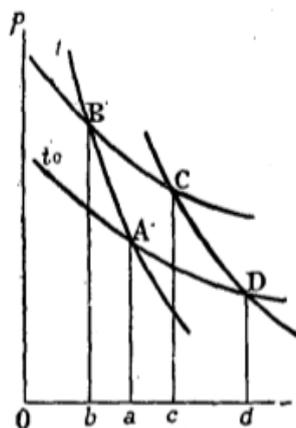


FIGURA 8.0.1. fig. 22.

Continuiamo questa operazione fino a che la temperatura si sia innalzata allo stesso livello  $T$  della temperatura del corpo caldo  $A$ . Durante l'operazione avremo speso sul corpo una quantità di lavoro rappresentata dalla superficie  $ABba$ . Il lavoro è considerato negativo quando è compiuto sul corpo; dobbiamo pertanto considerare il lavoro compiuto nella prima fase come negativo.

*Seconda operazione.* - Trasportiamo ora il cilindro sul corpo caldo  $A$  e lasciamo che il pistone si sollevi lentamente; l'effetto immediato della dilatazione del corpo sarà di abbassare la sua temperatura, ma così facendo, il calore passerà dal corpo caldo  $A$  verso l'interno, attraverso il fondo del pistone e impedirà che la temperatura si abbassi al di sotto di  $T$ .

Il corpo quindi si dilaterà alla temperatura  $T$ , e la matita tratterà la linea  $BC$  che è una parte della linea isoterma corrispondente alla temperatura superiore  $T$ .

Durante questa operazione, il corpo compirà lavoro tramite la sua pressione sul pistone. La quantità di lavoro è rappresentata dalla superficie  $BCcb$ , e deve essere calcolata come positiva.

Nello stesso tempo, una certa quantità di calore, che indicheremo con  $Q$ , sarà passata dal corpo caldo  $A$  al corpo contenuto nel cilindro.

*Terza operazione.* - Si trasporta ora il cilindro dal corpo caldo  $A$  sul sostegno isolante e si lascia nuovamente sollevare il pistone. La matita dell'indicatore tratterà la linea adiabatica  $CD$ ; il calore non può penetrare nel cilindro e la temperatura si abbasserà durante l'operazione. Quando la temperatura avrà raggiunto lo stesso livello  $T_0$  della temperatura del corpo freddo, fermiamo l'operazione. La matita sarà allora arrivata in  $D$ , che è un punto della linea isoterma corrispondente alla temperatura inferiore  $T_0$ .

Il lavoro compiuto dal corpo durante questa operazione è rappresentato dalla superficie  $CDdc$  ed è positivo.

*Quarta operazione.* - Si pone il cilindro sul corpo freddo  $B$ . È alla stessa temperatura di  $B$ , di modo che non vi è scambio di calore. Ma prima che si cominci ad abbassare il pistone, si ha passaggio di calore dal corpo compresso al corpo freddo  $B$ , sebbene la temperatura rimanga uguale a  $T_0$  durante l'operazione. Bisogna spingere verso il basso il pistone fino al punto in cui si trovava all'inizio della prima operazione; siccome la temperatura è sempre la stessa, la pressione sarà quella dell'inizio delle operazioni. Il corpo sarà di conseguenza ritornato esattamente al suo stato iniziale, per quanto riguarda il volume, la pressione e la temperatura.

Durante la quarta operazione, allorché la porzione  $DA$  traccia la linea isoterma corrispondente alla bassa temperatura, il pistone compirà sulla sostanza una quantità di lavoro rappresentata dalla superficie  $DAad$ , e calcolato negativamente.

Nello stesso tempo, una certa quantità di calore, che indicheremo con  $Q_0$ , sarà passata dal corpo compresso al corpo freddo  $B$ .

**DEFINIZIONE. CICLO.** - Si chiama ciclo la successione di operazioni tramite le quali un corpo è ricondotto, sotto tutte le condizioni, al suo stato iniziale.

*Lavoro totale compiuto durante il ciclo.* - Quando il pistone si solleva, il corpo compie lavoro; è il caso della seconda e terza operazione. Quando il pistone si abbassa, il pistone compie lavoro sul corpo, e questo lavoro deve essere considerato come negativo. Per ottenere di conseguenza il lavoro compiuto dal corpo, dobbiamo sottrarre la superficie  $DABbd$ , che rappresenta il lavoro negativo, alla superficie  $BCDdb$ , che rappresenta il lavoro positivo. La differenza,  $ABCD$ , rappresenta il lavoro utile compiuto dalla macchina durante il ciclo delle operazioni. Se abbiamo qualche difficoltà a comprendere come si possa utilizzare questo lavoro durante il funzionamento della macchina, dobbiamo supporre che il pistone, quando si solleva, è usato per sollevare dei pesi, e che una parte del peso sollevato è pure impiegata per abbassare il pistone. Siccome la pressione del corpo, mentre il pistone si abbassa, è minore rispetto a quando si solleva è chiaro che la macchina può sollevare un peso maggiore di quello necessario per completare il ciclo delle operazioni, di modo che il bilancio è a favore del lavoro utile.

*Trasmissione di calore durante il ciclo.* È solo nella seconda e quarta operazione, che vi è uno scambio di calore, poiché nella prima e nella terza, il calore non si può trasmettere attraverso l'isolante si sostegno.

Nella seconda operazione, una quantità di calore rappresentata da  $Q$  passa dal corpo caldo  $A$  al corpo contenuto nel cilindro alla temperatura superiore  $T$  e nella quarta operazione una quantità di calore rappresentata da  $Q_0$ , passa da questo corpo al corpo freddo  $B$ , alla temperatura più bassa  $T_0$ .

Il corpo contenuto nel cilindro è lasciato, dopo il ciclo delle operazioni, esattamente nello stesso stato iniziale, e di conseguenza l'effetto totale del ciclo è il seguente:

- (1) Una quantità di calore  $Q$  è ceduta ad  $A$ , alla temperatura  $T$ .
- (2) Il corpo compie un lavoro rappresentato da  $ABCD$ .
- (3) Una quantità di calore  $Q_0$  è ceduta a  $B$ , alla temperatura  $T_0$ .

## APPLICAZIONE DEL PRINCIPIO DI CONSERVAZIONE DELL'ENERGIA

Coloro che hanno fatto delle forze naturali l'oggetto dei loro studi sono, da lungo tempo, stati portati a pensare che in tutti i fenomeni naturali, il lavoro compiuto è semplicemente spostato da un corpo nel quale si trova una riserva di energia ad un altro corpo in modo da accrescere la riserva di energia di quest'ultimo.

Si usa il termine energia<sup>4</sup> per denotare la capacità che un corpo possiede di compiere lavoro, sia che questa capacità provenga dal movimento del corpo, come nel caso di una palla di cannone che può abbattere un muro fermandosi; sia che essa provenga dalla sua posizione come nel caso del peso che, riportato su, può far camminare un orologio per una settimana; sia che essa derivi da altre cause, dall'elasticità di una molla di orologio, dal magnetismo di un ago di bussola, dalle proprietà chimiche di un acido, dal calore di un corpo caldo, ecc.

La teoria della conservazione dell'energia stabilisce che tutte queste diverse forme di energia possono essere misurate alla stessa maniera di un lavoro meccanico, e che se tutta l'energia di un sistema fosse misurata in questo modo, le azioni reciproche delle diverse parti del sistema non aumenterebbero né ridurrebbero la sua riserva totale di energia.

Da ciò segue che tutto l'aumento o la diminuzione di energia di un sistema deve essere attribuita all'azione di corpi esterni al sistema.

Questa teoria della conservazione dell'energia ha fortemente contribuito al progresso delle scienze fisiche, specialmente dopo il 1840. Le numerose ricerche fatte attorno all'equivalente meccanico delle svariate forme di energia sono state intraprese dagli scienziati che hanno così voluto porre le fondamenta di una conoscenza più approfondita dei fenomeni fisici considerati rispetto all'energia. Il fatto che l'energia esista sotto una così grande quantità di forme che possono essere misurate basandosi sull'ipotesi che sono tutte equivalenti all'energia meccanica e il fatto che le misure effettuate con diversi metodi sono concordi tra loro, dimostra che la teoria è l'espressione di una verità scientifica.

Per valutare questa verità dal punto di vista della prova verificabile, dobbiamo chiederci, come si deve sempre fare in casi simili, cosa implicherebbe una contraddizione esplicita della teoria. Se questa teoria non è vera, è allora possibile che le parti di un sistema materiale, attraverso le sole azioni reciproche, e senza che si modifichino in modo permanente, possano effettuare lavoro sui corpi esterni oppure che effettuino lavoro sul sistema stesso.

Poiché abbiamo supposto che il sistema dopo un ciclo di operazioni ritorni allo stato iniziale, possiamo supporre che il ciclo di trasformazioni sia ripetuto un numero indefinito di volte, e che di conseguenza il sistema sia in grado, nel primo caso, di creare una quantità indefinita di lavoro senza che nulla di equivalente venga fornito al sistema, e nel secondo caso di assorbire una quantità indefinita di lavoro, senza essere in nulla modificato.

Che la legge della conservazione dell'energia non sia di per sé evidente, è mostrato da ripetuti tentativi fatti per trovare il moto perpetuo. Nonostante i numerosi tentativi siano stati considerati vani dagli scienziati, quelli che hanno, a più riprese, studiato l'attrito e altri fenomeni naturali dello stesso genere senza tuttavia fare alcun tentativo per ricercare come si trasforma questa energia e non sembra abbiano pensato di porsi questo problema.

<sup>4</sup>Si veda l'opera elementare di Balfour Stewart sulla conservazione dell'energia. Paris, Germer Baillière. Traduttore

L'esattezza di questa legge, tuttavia, è ora quasi del tutto dimostrata, se non completamente come quella della conservazione della materia, questa altra legge secondo la quale, nei fenomeni naturali, la quantità di materia di un sistema rimane sempre la stessa anche se cambia la sua forma.

Nessun fatto ha finora inficiato l'una o l'altra di queste leggi ed esse sono state ben stabilite come tutte le altre leggi fisiche.

Il grande merito del metodo di Carnot consiste nel fatto che le trasformazioni sono riunite in un ciclo che fa tornare il corpo al suo stato iniziale. Si è sicuri di conseguenza che l'energia che resta nel corpo è la stessa posseduta all'inizio del ciclo. Se questa condizione non fosse verificata, dovremmo ricercare qual è il valore dell'energia necessario a riportare il corpo dal suo stato iniziale a quello finale, prima di poterci basare sulla conservazione dell'energia.

Abbiamo evitato di conseguenza di tener conto dell'energia residente nei corpi, detta *energia intrinseca*, e dobbiamo confrontare solo:

- (1) L'energia iniziale, che è la quantità di calore  $Q$ , alla temperatura  $T$  del corpo caldo. Questa energia è trasmessa al corpo sul quale si opera, e otteniamo come energia risultante:
- (2) Una quantità di lavoro rappresentato da  $ABCD$ ;
- (3) e una quantità di calore  $Q_0$  alla temperatura  $T_0$  del corpo freddo.

Il principio di conservazione dell'energia ci insegna che l'energia sotto forma di calore  $Q$  alla temperatura  $T$  supera quella del calore  $Q_0$  alla temperatura  $T_0$  di una quantità di energia meccanica pari alla superficie  $ABCD$ , quantità che si può esprimere facilmente in chilogrammetri. Ciò è ammesso da tutti.

Ma Carnot credeva che il calore fosse una sostanza materiale, detta calorico, e che di conseguenza non potesse essere creato né distrutto. Ne concluse che, poiché la quantità di calore contenuta nel corpo rimaneva al termine delle trasformazioni la stessa dell'inizio, la quantità di calore  $Q$  che gli era ceduta, e la quantità  $Q_0$  che il corpo aveva guadagnato dovevano essere uguali.

Queste due quantità di calore, sono tuttavia, come Carnot ha fatto osservare, in condizioni diverse, poiché  $Q$  è alla temperatura del corpo caldo e  $Q_0$  alla temperatura del corpo freddo. Carnot ne concluse che il lavoro compiuto dalla macchina dipendeva dal gradiente di temperatura, essendo l'energia di una distribuzione di calore tanto maggiore quanto più è caldo il corpo che cede questo calore.

Rese questa teoria molto chiara per mezzo del confronto con un mulino. Per far muovere un mulino, l'acqua entra ed esce senza variazioni nella quantità, ma con una variazione di livello. Nel confronto tra calore ed acqua, dobbiamo confrontare il calore ad alta temperatura con l'acqua a un livello superiore. L'acqua tende a scorrere verso un livello inferiore, così il calore tende a fluire da un corpo caldo a uno freddo. In un mulino si fa uso di questa tendenza dell'acqua, e in una macchina termica si fa uso della corrispondente proprietà del calore.

La misura delle quantità di calore, soprattutto quando bisogna procedere su una macchina in moto è una operazione assai difficile, e fu solo nel 1862, che Hirn mostrò sperimentalmente che la quantità di calore ceduta  $Q_0$ , è realmente inferiore alla quantità di calore  $Q$  ricevuta dalla macchina.

È del resto facile mostrare che l'affermazione che  $Q$  è uguale a  $Q_0$ , deve essere sbagliata.

Poiché se noi dobbiamo utilizzare la macchina per agitare un liquido, il lavoro  $ABCD$  compiuto in questo modo genererà una quantità di calore che rappresenteremo con  $Q'_0$ .

Il calore  $Q$  ad alta temperatura, è di conseguenza stato speso, e noi otterremo, al suo posto, una quantità  $Q'_0$  alla temperatura del liquido, qualunque essa sia.

Ma se il calore è materiale, e se di conseguenza  $Q$  è uguale a  $Q_0$ ,  $Q_0 + Q'_0$  è maggiore della quantità iniziale, e del calore è stato creato, e ciò è contrario all'ipotesi che il calore è materiale.

Inoltre, avremmo potuto lasciar passare il calore  $Q$  dal corpo caldo al corpo freddo per conduzione, sia direttamente, sia per intermediazione di uno o più corpi conduttori; in questo caso sappiamo che il calore ricevuto dal corpo freddo sarebbe uguale al calore ottenuto dal corpo caldo, poiché la conduzione non altera la quantità di calore, da cui segue che in questo caso  $Q$  è uguale a  $Q_0$ . Ma il trasferimento di calore non ha prodotto alcun lavoro. Quando, oltre al trasferimento di calore, la macchina compie lavoro, vi dovrebbe essere qualche differenza nel risultato finale, ma non si avrebbe alcuna differenza se fosse ancora uguale a  $Q$ .

Questa ipotesi del calorico, o la teoria che il calore è una specie di materia è resa insostenibile, in primo luogo dalla prova data da Rumford e con maggiore completezza da Davy, che il calore può essere generato a spese del lavoro meccanico; e in secondo luogo dalle esperienze di Hirn che mostrano che quando il calore produce lavoro in una macchina, una certa quantità di calore scompare.

La determinazione di Joule dell'equivalente meccanico del calore ci permette di affermare che la quantità di calore necessario per innalzare un chilogrammo di acqua da  $4^\circ$  a  $5^\circ$  è equivalente a 430 chilogrammetri.

Si deve sottolineare che in questo enunciato, non si è tenuto conto della temperatura del corpo che cede calore. Il calore che porta un chilogrammo di acqua da  $4^\circ$  a  $5^\circ$  può essere attinto da acqua fredda a  $10^\circ$ , da un ferro surriscaldato a  $300^\circ$ , o dal sole la cui temperatura è al di sopra di tutte le determinazioni sperimentali, e tuttavia l'effetto di riscaldamento prodotto dal calore è lo stesso qualunque sia la sorgente da cui proviene. Quando il calore è misurato, non si tiene alcun conto della temperatura del corpo nel quale il calore esiste, così come non si tiene conto della grandezza di questo corpo, del suo peso o della sua pressione; così come non si

tiene conto, per determinare il peso di un corpo, delle sue altre proprietà<sup>5</sup>.

Da ciò risulta che se un corpo, in un certo stato, quanto alla temperatura, ecc., è in grado di innalzare un certo numero di chilogrammi di acqua da 4° a 5° prima che sia esso stesso raffreddato per esempio a 5°, e se questo corpo è posto in agitazione e le sue parti sfregano una contro l'altra in modo da spendere 430 *kgm* di lavoro in tale operazione, il corpo sarà in grado di innalzare da 4° a 5° la temperatura di un chilogrammo di acqua, prima che si raffreddi alla temperatura data.

Carnot aveva quindi torto nel credere che l'energia meccanica di una quantità data di calore è maggiore quando esiste in un corpo caldo piuttosto che in un corpo freddo. Noi sappiamo ora che l'energia meccanica è esattamente la stessa nei due casi, benché, se il calore è nel corpo caldo, sia più utilizzabile come forza motrice di una macchina.

Nella nostra esposizione abbiamo disposto le quattro trasformazioni della macchina di Carnot in modo da lasciare il risultato sotto una forma interpretabile secondo le idee di Carnot, o più conformemente alla teoria meccanica del calore. Lo stesso Carnot iniziò con la trasformazione che abbiamo messo per seconda, la dilatazione ad alta temperatura, e descrisse la quarta trasformazione come compressione a bassa temperatura, fatta in modo che il corpo perdesse tanto calore quanto ne aveva guadagnato tramite la dilatazione ad alta temperatura. Il risultato di questa trasformazione sarebbe, come sappiamo ora, di determinare una perdita troppo grande di calore, di modo che dopo aver compresso il corpo fino al suo volume iniziale, sul supporto conduttore, la sua temperatura e la sua pressione sarebbero troppo basse. È facile correggere questa indicazione, per ciò che concerne la quantità di calore che il corpo deve cedere, ma è ancora più facile evitare tutte le difficoltà spostando questa operazione per ultima, come abbiamo fatto.

Siamo in grado ora di stabilire la relazione tra  $Q_0$ , quantità di calore che la macchina cede e  $Q$ , quantità di calore che essa riceve. La quantità  $Q$  è esattamente uguale alla somma di  $Q_0$  e della quantità di calore equivalente al lavoro rappresentato dalla superficie  $ABCD$ .

In tutte le questioni relative alla teoria meccanica del calore, è comodo esprimere le quantità di calore direttamente in chilogrammetri, invece di esprimerle in unità termiche. Le si può ridurre in seguito in calorie per mezzo dell'equivalente del calore trovato da Joule. Infatti, l'unità termica dipende, per definizione, dalla scelta di una certa sostanza sulla quale il calore agisce, dalla scelta della quantità di questa sostanza, e dalla scelta dell'effetto prodotto dal calore. E a seconda che scegliamo l'acqua o il ghiaccio, il grano o il grammo, la scala Fahrenheit o centigrada, otteniamo unità termiche differenti che, tutte, sono state impiegate in diverse importanti ricerche. Esprimendo le quantità di calore in chilogrammetri, evitiamo tutte le ambiguità, e specialmente quelle che riguardano la teoria del funzionamento delle macchine, e una lunga ed inutile fraseologia.

Abbiamo già mostrato come una superficie sul diagramma indicatore rappresenti una certa quantità di lavoro; non troveremo quindi alcuna difficoltà nel comprendere che si può anche considerare questa superficie come rappresentante una quantità di calore equivalente alla suddetta quantità di calore.

Possiamo quindi, in un modo più conciso, esprimere come segue la relazione tra  $Q$  e  $Q_0$ :

La quantità  $Q$  di calore assorbita dalla macchina alla temperatura più elevata  $T$ , supera la quantità  $Q_0$ , del calore ceduto dalla macchina alla temperatura inferiore  $T_0$ , di una quantità di calore rappresentata dalla superficie  $ABCD$ , sul diagramma indicatore.

Questa quantità di calore, come abbiamo mostrato, è stata convertita in lavoro meccanico dalla macchina.

## CAMMINO INVERSO DELLA MACCHINA DI CARNOT

Una particolarità della macchina di Carnot, sia che riceva calore dal corpo caldo, sia che lo ceda al corpo freddo, è che la temperatura del corpo contenuto nel cilindro differisce molto poco da quella del corpo con il quale è in comunicazione termica. Supponendo la conducibilità del fondo del cilindro sufficientemente grande, o supponendo il movimento del pistone sufficientemente lento, possiamo rendere la differenza reale di temperatura, che è la causa della trasmissione di calore, piccola a piacere.

Se invertiamo il movimento del pistone quando il corpo è in comunicazione termica con  $A$  o  $B$ , il primo effetto sarà di cambiare la temperatura del corpo, ma un cambiamento estremamente piccolo di temperatura sarà sufficiente ad invertire il flusso di calore, se il movimento è molto lento.

Supponiamo ora che il movimento della macchina sia condotto nel verso opposto, invertendo tutte le trasformazioni già descritte. Cominciamo dalla temperatura più bassa, e dal volume  $Oa$  e mettiamo la macchina sul corpo freddo; poi lasciamo dilatare il volume da  $Oa$  a  $Od$ . Il corpo in esame riceverà dal corpo freddo una quantità di calore  $Q_0$ . Comprimiamolo ora fino a  $Oc$ , senza perdita di calore. Raggiungerà allora la temperatura  $T$ . Poniamolo poi sul corpo caldo e aumentiamo la pressione finché il volume si riduce a  $Ob$ . Il corpo cederà al

---

<sup>5</sup>Sarebbe più logico dire che per valutare l'effetto di una quantità di calore emanato da una sorgente, non si tiene conto della temperatura *media* della sorgente. Infatti la sorgente non può essere a una temperatura costante, e si deve tener conto delle due temperature estreme, nel periodo considerato. Non solo di una, ma bensì di due temperature si deve tener conto. E per enunciare razionalmente l'idea che Maxwell ha in vista, bisogna dire che una stessa fonte di calore, a temperature medie diverse, può produrre gli *stessi effetti*, se le variazioni di temperatura hanno un valore determinato che dipende dalla natura della sorgente e dalla temperatura media. Ed è questa proprietà delle variazioni di temperatura che implica la parola *quantità di calore*. - Traduttore

corpo caldo una quantità di calore uguale a  $Q$ . Infine lasciamo che il corpo si dilati senza assorbire calore finché il suo volume diviene  $Ob$ ; sarà ritornato allora al suo stato iniziale.

La sola differenza tra l'azione diretta e quella inversa della macchina consiste nel fatto che, nell'azione diretta, il corpo deve essere, quando riceve calore, un poco più freddo di  $A$ , e quando il corpo gli cede calore deve essere un poco più caldo di  $B$ . Ma facendo muovere la macchina con sufficiente lentezza, queste differenze possono essere rese più piccole di un limite fissato a piacere, di modo che da un punto di vista teorico, possiamo vedere la macchina di Carnot come strettamente reversibile.

Nell'azione inversa, una quantità  $Q_0$  di calore è presa dal corpo freddo  $B$ , e una quantità di calore maggiore  $Q$  ceduta al corpo caldo  $A$ , e ciò è compiuto al prezzo di una quantità di lavoro pari alla superficie  $ABCD$ , che misura anche la quantità di calore trasformato in lavoro durante l'intera operazione.

L'azione inversa della macchina di Carnot ci mostra quindi che è possibile far passare calore da un corpo freddo a uno caldo, ma che questa operazione può essere compiuta mediante un certo consumo di lavoro meccanico.

Si può effettuare la trasmissione di calore da un corpo caldo a uno freddo, o tramite una macchina termica, nel qual caso una parte di questo calore è convertito in lavoro meccanico oppure per conduzione, fenomeno che si compie spontaneamente, ma allora senza conversione di calore in lavoro. Si vede quindi che il calore può passare da corpi freddi a caldi in due modi diversi. In uno, dove si fa uso di una data macchina, l'operazione è quasi, sebbene non del tutto reversibile, di modo che consumando il lavoro prodotto, possiamo rendere al corpo caldo tutto il calore ceduto al corpo freddo. Nell'altro procedimento, che si compie spontaneamente quando un corpo caldo e uno freddo sono messi a contatto, non vi è reversibilità, poiché il calore non passa mai spontaneamente da un corpo freddo a uno caldo; bisogna, perché si abbia trasferimento di calore, che l'operazione sia effettuata da una macchina, e con consumo di lavoro meccanico.

Giungeremo ora a un principio che è interamente dovuto a Carnot: se una macchina reversibile data, funzionando tra la temperatura più alta  $T$  e quella più bassa  $T_0$ , e ricevendo una quantità di calore  $Q$  alla temperatura  $T$  produce una quantità  $L$  di lavoro meccanico, nessun'altra macchina, qualunque sia la sua struttura, può produrre una maggiore quantità di lavoro, attingendo la stessa quantità di calore tra le stesse temperature.

**DEFINIZIONE. RENDIMENTO.** - *Se  $Q$  è la quantità di calore fornito, e  $L$  il lavoro compiuto dalla macchina, entrambi misurati in chilogrammetri, la frazione  $\frac{L}{Q}$  è detta rendimento della macchina.*

Il principio di Carnot dice che il rendimento di una macchina reversibile è il massimo ottenibile tra un gradiente assegnato di temperatura.

Supponiamo che una certa macchina  $M$  possieda un rendimento maggiore di una reversibile  $N$  tra le temperature  $T$  e  $T_0$  e colleghiamo le due macchine in modo che  $M$  tramite la sua azione diretta faccia assumere a  $N$  il funzionamento inverso. A ogni colpo di pistone della macchina composta, la macchina  $N$  trarrà dal corpo freddo  $B$ , il calore  $Q_0$ , e tramite un lavoro  $L$  trasmetterà al corpo caldo  $A$  una quantità  $Q$  di calore. La macchina  $M$  riceverà questa quantità di calore, e per ipotesi compirà più lavoro trasmettendo calore a  $B$ , di quanto è necessario per azionare la macchina  $N$ . Vi sarà quindi ad ogni colpo di pistone un eccesso di lavoro utile, compiuto dalle due macchine combinate.

Non supponiamo tuttavia che ciò rappresenti una violazione del principio di conservazione dell'energia, poiché se la macchina  $M$  compie più lavoro di quanto ne produce la macchina  $N$ , questa macchina  $M$  converte più calore in lavoro ad ogni colpo di pistone, e rende di conseguenza al corpo freddo  $B$  solo una quantità più piccola di quella ricavata dallo stesso corpo dalla macchina  $N$ . Da ciò segue, come conclusione legittima da dedurre dall'ipotesi, che la macchina composta, tramite il proprio funzionamento, convertirà il calore del corpo freddo  $B$  in lavoro meccanico, e che questa operazione potrà continuare finché tutto il calore del sistema sarà convertito in lavoro meccanico.

Ciò è palesemente contrario all'esperienza, e di conseguenza dobbiamo ammettere che nessuna macchina può avere un rendimento maggiore di quello di una macchina reversibile funzionante tra le stesse temperature. Ma prima di esaminare le conseguenze del principio di Carnot, dobbiamo cercare di esprimere chiaramente la legge sulla quale si basa il ragionamento precedente.

Il principio di conservazione dell'energia, nella sua applicazione al calore, è comunemente chiamato la *prima legge della Termodinamica*. Può essere enunciato come segue: *Quando del lavoro è trasformato in calore, o del calore in lavoro, la quantità di lavoro è equivalente alla quantità di calore.*

Il principio di Carnot non si deduce da questa legge, e in realtà la forma che gli è stata data da Carnot implicava una violazione di questa legge. Il principio di Carnot riposa su un principio più generale che è chiamato la *seconda legge della Termodinamica*.

Ammettendo che il calore è una forma di energia, è stabilita, secondo questa seconda legge, l'impossibilità, che nei fenomeni naturali, senza interventi esterni<sup>6</sup>, una parte qualunque del calore di un corpo sia trasformata

<sup>6</sup>By the unaided action of natural processes.

in lavoro meccanico, tranne nel caso in cui il calore passa da un corpo ad un altro che si trova a temperatura inferiore.

Clausius, che per primo formulò il principio di Carnot in un modo compatibile con la teoria del calore enunciò questa legge nel modo seguente:

*È impossibile ad una macchina far passare calore da un corpo ad un altro posto ad una temperatura maggiore, senza essere sottoposta ad un qualsiasi intervento esterno .*

Thomson enunciò il principio in modo leggermente diverso: È impossibile, tramite agenti materiali inanimati ricavare un effetto meccanico da una parte di sostanza qualunque raffreddandola al di sotto della temperatura del più freddo degli oggetti circostanti.

Confrontando questi enunciati il lettore sarà in grado di comprendere ciò che implicano. E questa acquisizione gli servirà molto più di qualunque forma di linguaggio che possa servire ad esporre una dimostrazione più o meno rigorosa<sup>7</sup>.

Supponiamo che un corpo contenga energia sotto forma di calore; quali sono le condizioni affinché questa energia o una parte di essa possa essere sottratta al corpo? Se il calore di un corpo consiste nel movimento delle sue parti, e se noi fossimo in grado di distinguere queste parti e di guidare e controllare i loro movimenti tramite un qualunque meccanismo, potremmo allora, disponendo la nostra apparecchiatura in modo da cogliere tutte le parti mobili del corpo e per mezzo di una opportuna trasmissione meccanica, trasferire l'energia di tutte queste parti del corpo riscaldato, sotto forma di moto ordinario a un altro corpo qualsiasi. Il corpo riscaldato sarà reso così assolutamente freddo, e tutta la sua energia termica sarà convertita nel moto visibile di un qualunque altro corpo.

Ora se questa supposizione implica una contraddizione diretta con la seconda legge della termodinamica, è compatibile con la prima legge. La seconda legge è, di conseguenza, equivalente a una negazione della nostra possibilità di compiere l'operazione che è stata descritta, sia con una trasmissione meccanica, sia mediante un qualsiasi altro procedimento. Da ciò segue che, se il calore di un corpo consiste nel movimento delle sue parti, queste devono essere così piccole che non esiste alcun mezzo per consentirci di osservarle e di fermarle.

Infatti, il calore, sotto forma di calore, non abbandona mai un corpo, tranne quando passa per conduzione o per irraggiamento in un corpo più freddo.

Vi sono numerosi modi di abbassare la temperatura di un corpo *senza togliergli calore*; per esempio, ricorrendo all'evaporazione, dilatazione o liquefazione, o ancora a certe reazioni chimiche o deformazioni elastiche. Ognuna di queste operazioni, tuttavia, è reversibile, di modo che quando il corpo è riportato al suo stato iniziale mediante una qualunque successione di operazioni, senza che si possa guadagnare o perdere calore, la temperatura ridiviene quella iniziale. Ma se durante le operazioni, del calore è passato per conduzione dalle parti calde del sistema a quelle fredde, o tramite attrito per sfregamento, bisognerà, per riportare il sistema al suo stato iniziale, spendere lavoro, e trasferire calore.

Ritorniamo ora all'importante risultato dimostrato da Carnot, che una macchina reversibile funzionante tra due temperature date e ricevente, alla temperatura più alta, una quantità data di calore, compie almeno tanto lavoro quanto una qualsiasi macchina funzionante nelle medesime condizioni. Risulta da questo principio che tutte le macchine reversibili, qualunque sia la natura del corpo esaminato, hanno la stessa temperatura della sorgente di calore  $A$ , e la stessa temperatura del refrigerante  $B$ .

Carnot mostrò che tra due temperature che differiscono molto poco tra loro, per esempio 1/1000 di grado, il rendimento di una macchina dipenderà solo dalla temperatura, e non dalla natura del corpo impiegato. Questo rendimento, diviso per la differenza di temperatura da l'espressione chiamata *Funzione di Carnot*, dipendente solo dalla temperatura<sup>8</sup>.

Naturalmente Carnot ammise che la temperatura è misurata, nel modo consueto, per mezzo di un termometro contenente un corpo di una natura determinata e graduato secondo una delle scale usate; la funzione di Carnot sarà pertanto espressa con l'aiuto della temperatura così determinata. Ma W. Thomson, nel 1848, è stato il primo ad indicare che il principio di Carnot conduceva a una definizione della temperatura molto più scientifica di alcune di quelle tratte dal modo in cui si comporta un certo corpo o una certa classe di corpi, definizione che è, inoltre, completamente indipendente dalla natura del corpo esaminato.

<sup>7</sup>Il secondo principio della termodinamica è quello che entra maggiormente nella natura della questione. È stato enunciato in numerose forme, a riprova del fatto che ciò che esprime è meglio sentito che compreso. È Clausius che sembra aver avuto l'intuizione più precisa, senza essere giunto ancora ad un enunciato sufficientemente chiaro da poter essere accettato senza riserve da tutti coloro che si sono occupati di termodinamica. Forse il miglior enunciato allo stato attuale è il seguente: *La trasmissione di calore da un corpo freddo a uno caldo, è necessariamente legata a una trasmissione inversa in un altro sistema.* Se si definisce il livello di calore tramite la temperatura, si può pure dire: il livello di calore non può innalzarsi in un punto, senza che questo innalzamento non sia stato determinato o accompagnato da un abbassamento del livello di un altro. Il livello del calore tende ad abbassarsi quando la materia tende a concentrarsi (Consultare su questo tema: Clausius, Verdet, Hirn, ecc). - Traduttore

<sup>8</sup>Questa funzione è rappresentata da  $C$  e si ha - traduttore

$$C = \frac{1}{Q} \frac{dL}{dT}$$

## SCALA ASSOLUTA DI TEMPERATURA

Sia  $TABC$  la linea isoterma corrispondente alla temperatura  $T$  di un certo corpo. Per maggiore chiarezza, suppongo che la sostanza sia in parte allo stato liquido e in parte allo stato gassoso di modo che le linee isoterme siano orizzontali e si distinguano bene dalle linee adiabatiche che sono inclinate verso destra. Ciò che dobbiamo esporre è, tuttavia, completamente indipendente da una restrizione qualunque fondata sulla natura del corpo esaminato.

Quando il volume e la pressione del corpo raggiungono i valori rappresentati dal punto  $A$ , forniscono calore al corpo, e lo lasciano dilatare, sempre alla temperatura  $T$ , finché una quantità di calore  $Q$  è passata nel corpo, e sia  $B$  allora il punto indicante lo stato del corpo. Continuiamo questa operazione finché un'altra quantità  $Q$  di calore è passata ancora in questo corpo, e sia  $C$  il punto indicante il suo stato risultante. Queste operazioni possono essere continuate, in modo da ottenere un qualunque numero di punti sulle linee isoterme, tali che durante la dilatazione del corpo da un punto a un altro, gli viene fornita una quantità  $Q$  di calore.

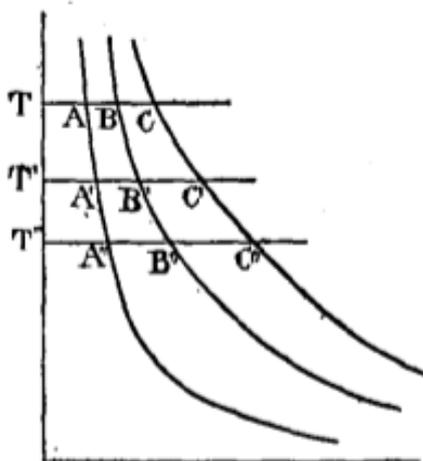


FIGURA 8.0.2.

fig. 23.

Siano ora,  $AA'A''$ ,  $BB'B''$ ,  $CC'C''$ , le linee adiabatiche tracciate per  $A, B, C$ , cioè le linee rappresentanti la relazione tra il volume e la pressione, quando il corpo si dilata senza assorbire calore dall'esterno.

Siano  $A'B'C'$ ,  $A''B''C''$  le linee isoterme corrispondenti alle temperature  $T'$  e  $T''$ . Abbiamo già acquisito la prova con Carnot, che in una macchina reversibile, funzionante tra la temperatura  $T$  della sorgente di calore e la temperatura  $T'$  del refrigerante, il lavoro  $L$  prodotto dalla quantità di calore tratto dalla sorgente dipende solo da  $T$  e  $T'$  e da questa quantità di calore.

Ne risulta che, poiché  $AB$  e  $BC$  corrispondono a quantità uguali di calore tratte dalla sorgente, le superfici  $ABB'A'$  e  $BCC'B'$ , che rappresentano il lavoro compiuto corrispondente, devono essere uguali.

La stessa cosa è vera per le superfici intersecate dalle linee adiabatiche con due altre linee isoterme.

Di conseguenza, se si traccia una serie di linee adiabatiche in modo che i loro punti di intersezione con una delle linee isoterme corrispondono ad aggiunte successive di quantità uguali di calore, la serie di linee adiabatiche ritaglierà una serie di superfici uguali sulla banda limitata da due linee isoterme qualunque.

Ora il metodo di Thomson per graduare una scala di temperatura equivale a scegliere i punti  $AA'A''$ , per i quali si traccia la serie di linee isoterme, di modo che la superficie contenuta tra due isoterme consecutive  $T$  e  $T'$  sia uguale alla superficie  $A'B'B''A''$  compresa tra due altre isoterme consecutive  $T'T''$ .

Ciò torna a dire che il numero di gradi tra la temperatura  $T$  e la temperatura  $T''$  deve essere preso proporzionalmente alla superficie  $ABB''A''$ .

Naturalmente due cose restano arbitrarie, la temperatura che serve da punto di partenza, e che definisce lo zero, e la grandezza dei gradi. Si possono scegliere questi due elementi in modo che la scala assoluta concordi con una delle scale ordinarie alle due temperature che servono da riferimento, ma non appena i due elementi in questione sono determinati, ogni altra temperatura è numericamente determinata in modo indipendente dalle leggi della dilatazione di una sostanza qualunque; infatti, è un metodo di misura che conduce agli stessi risultati quali che siano i corpi esaminati.

È vero che le esperienze necessarie per tarare un termometro secondo il principio che è stato indicato sarebbero molto più difficili rispetto a quando si fa uso del metodo ordinario descritto nel capitolo sulla termometria; ma non cerchiamo, nel presente capitolo, di descrivere metodi facili, o buone macchine motrici. Il nostro scopo è teorico e non pratico, e quando avremo stabilito teoricamente i vantaggi scientifici di questo metodo di taratura saremo meglio in grado di comprendere i metodi pratici necessari a realizzare il metodo teorico.

Tracciamo ora le serie di linee isoterme e adiabatiche nel modo seguente:

Una linea isoterma particolare, quella della temperatura  $T$ , è divisa dalle linee adiabatiche in modo che la dilatazione della sostanza tra le due linee adiabatiche consecutive corrisponde a quantità di calore, ciascuna uguale a  $Q$ , fornite al corpo esaminato. La serie di linee adiabatiche è così determinata.

Le linee isoterme sono tracciate in modo che due isoterme successive tagliano tra due linee adiabatiche successive  $AA'A''$  e  $BB'B''$ , delle superfici uguali  $ABB'A'$ ,  $A'B'B''A''$ , ecc.

Le isoterme così tracciate ritagliano superfici uguali su tutte le altre fasce formate da due linee adiabatiche qualunque.

Le isoterme sono di conseguenza distribuite sul diagramma con l'aiuto di un metodo basato unicamente sul principio di Carnot e indipendente dalla natura del corpo esaminato. È facile vedere come cambiando, se necessario, l'intervallo tra due linee, e la linea scelta come zero, si può fare concordare la taratura alle due temperature di confronto, con la scala ordinaria.

### RENDIMENTO DI UNA MACCHINA TERMICA

Cerchiamo ora di esprimere in funzione della nuova scala di temperatura la relazione tra il calore fornito a una macchina e il lavoro che essa ha compiuto.

Siano  $T$  la temperatura della fonte di calore, e  $Q$  la quantità di calore ceduta alla macchina a questa temperatura. Il lavoro compiuto dalla macchina dipende solo dalla temperatura del refrigerante. Sia  $T''$  la temperatura di quest'ultimo: il lavoro compiuto da  $Q$  è rappresentato dalla superficie  $ABB''A''$ . Poiché tutte le superfici comprese tra le adiabatiche e le isoterme sono uguali, essendo  $QC$  il valore di uno di esse<sup>9</sup>, il lavoro compiuto da  $Q$  sarà uguale a  $QC(T - T'')$ . La quantità  $C$  dipende solo dalla temperatura e si chiama funzione di Carnot. Troveremo una semplice espressione fra breve.

Ecco quindi una determinazione esplicita del lavoro compiuto quando la temperatura della sorgente di calore è uguale a  $T$ . Questa determinazione è basata solo sul principio di Carnot; essa è esatta, sia che ammettiamo oppure no la prima legge della termodinamica.

Se la temperatura della sorgente è  $T''$  invece di  $T$  dobbiamo cercare quale è la quantità di calore necessaria per la dilatazione  $A'B'$ , lungo l'isoterma  $T'$ . Sia  $Q'$  questa quantità di calore; il lavoro compiuto dalla macchina funzionante tra le temperature  $T'$  e  $T''$  è allora

$$L = QC(T' - T'')$$

Ora Carnot suppose  $Q' = Q$ , da cui risultò che il rendimento della macchina era semplicemente

$$\frac{L}{Q} = C(T' - T'')$$

dove  $C$  è la funzione di Carnot, cioè una quantità costante.

Ma in conformità con la teoria meccanica del calore, troviamo, applicando la prima legge della termodinamica, che si ha:

$$Q' = Q - ABB'A'$$

essendo il calore misurato in lavoro meccanico, o

$$Q' = Q - QC(T - T')$$

Di conseguenza, il rendimento di una macchina funzionante tra le temperature  $T'$  e  $T''$  è

$$\frac{L}{Q'} = \frac{QC(T - T'')}{Q - QC(T - T')} = \frac{T' - T''}{\frac{1}{C} + T' - T}$$

### TEMPERATURA ASSOLUTA

Grazie al metodo che abbiamo esposto la differenza tra due temperature può essere confrontata con la differenza tra due altre temperature. Ma possiamo ancora migliorare, e contare le temperature a partire da un punto zero definito secondo i principi della termodinamica e indipendente dalla scelta di una sostanza particolare. Bisogna distinguere con cura ciò che facciamo da un punto di vista razionale da ciò che facciamo da un punto di vista pratico, a proposito del termometro ad aria. La temperatura assoluta sul termometro ad aria è solo un'espressione matematica tratta dalle leggi dei gas e comoda per la sua semplicità. La temperatura assoluta, che sarà definita, è indipendente dalla natura della sostanza termometrica. Accade tuttavia che la differenza tra le due scale di temperatura è molto piccola; ne indicheremo più avanti il motivo.

È evidente che il lavoro che una quantità data di calore  $Q$  può compiere in una macchina non può superare l'equivalente meccanico di questa quantità di calore, benché la proporzione di calore trasformato in lavoro sia tanto più grande quanto più il refrigerante è freddo. Pertanto, se determiniamo la temperatura  $T''$  del refrigerante in modo da rendere il lavoro  $L$  equivalente alla quantità di calore  $Q$ , ci porremo nel caso in cui la macchina convertirà in lavoro meccanico la totalità del calore che ha ricevuto. Nessun corpo potrà pertanto trovarsi ad una temperatura inferiore alla temperatura  $T''$  così determinata.

<sup>9</sup>Bisogna porre nella formula  $dT = 1$ , che vuol dire supporre che la suddivisione viene fatta in gradi infinitamente piccoli.

Se quindi poniamo

$$L = Q''$$

otterremo

$$T'' = T - \frac{1}{C}$$

È la temperatura più bassa alla quale possa esistere un corpo. Se poniamo lo zero a questa temperatura, si ha

$$T = \frac{1}{C}$$

cioè la temperatura contata a partire dallo zero assoluto è l'inverso della funzione di Carnot,  $C^{10}$ .

Siamo quindi giunti a una definizione completa della misura della temperatura e non resta che determinare il valore dei gradi; essa è stata scelta in modo da essere uguale pressapoco alla grandezza delle graduazioni comuni. Per convertire allora in temperature assolute le temperature misurate sulle scale ordinarie, bisogna aggiungere al numero che esprime la temperatura, un valore costante che può essere chiamato la temperatura assoluta dello zero della scala. Si deve, inoltre, tener conto di una correzione variabile per ogni grado della scala, ma che non è mai molto grande, quando la temperatura è misurata con il termometro ad aria.

Posto così, possiamo ora esprimere il rendimento di una macchina termica reversibile, in funzione della temperatura assoluta  $T$  della sorgente di calore, e della temperatura  $T_0$  del refrigerante. Se  $Q$  è la quantità di calore fornita alla macchina e se  $L$  è la quantità di lavoro compiuto, essendo entrambe le grandezze espresse in unità di misura dinamica, abbiamo

$$\frac{L}{Q} = T - T_0$$

La quantità di calore  $Q_0$  ceduta al refrigerante è uguale a

$$Q - L = Q \frac{T_0}{T}$$

da cui risulta

$$\frac{Q}{T} = \frac{Q_0}{T_0} \quad \text{oppure} \quad \frac{Q}{Q_0} = \frac{T}{T_0}$$

cioè che in una macchina reversibile, il rapporto tra il calore guadagnato e quello ceduto è lo stesso dei valori che esprimono le temperature assolute della sorgente e del refrigerante.

Questa relazione ci dà la possibilità di determinare il rapporto tra due temperature in valore assoluto. Questo rapporto è indipendente dalla natura del corpo impiegato nella macchina reversibile, e siamo di conseguenza giunti a un risultato perfetto, da un punto di vista teorico; ma le difficoltà pratiche che si presentano quando si tratta di soddisfare le condizioni richieste, e di effettuare le necessarie misure non sono state sinora superate, di modo che il confronto tra la temperatura assoluta e le scale ordinarie deve essere fatto in un modo diverso (vedere cap. XIII).

Torniamo ora al diagramma, fig. 23, sul quale abbiamo tracciato due sistemi di linee, le isoterme e le adiabatiche. Per tracciare una linea isoterma per un punto dato, bisogna procedere a una serie di esperienze sul corpo a una temperatura data, valutata da un termometro di qualsiasi tipo. Tracciare una serie di queste linee corrispondenti a valori successivi di temperatura, corrisponde a determinare una scala di temperatura.

Si può definire una tale scala in diversi modi, secondo le proprietà di qualche corpo particolare. Per esempio la scala può essere stabilita in base alla dilatazione di un certo corpo a una pressione normale determinata. In questo caso, se si traccia l'orizzontale che rappresenta questa pressione, questa linea incontrerà le isoterme a intervalli uguali; se, tuttavia, si cambia la natura del corpo, o la pressione normale, la scala termometrica, in generale, cambierà. Si può ancora stabilire una scala secondo le variazioni di pressione di un corpo racchiuso in uno spazio assegnato, come si fa del resto in certe applicazioni del termometro ad aria.

Si è così proposto di definire la temperatura tramite gli incrementi uguali delle quantità di calore fornite a una sostanza determinata. Questo metodo non conduce più a risultati concordanti per tutti i corpi perché i calori specifici di diverse sostanze non stanno nello stesso rapporto di temperature differenti.

Il solo metodo che possa condurre in una maniera certa a risultati concordanti qualunque sia la sostanza impiegata, è quello basato sull'impiego della funzione di Carnot. E la forma più conveniente per applicare questo metodo consiste nel definire la temperatura assoluta tramite l'inverso della funzione di Carnot espressa tramite la scala ordinaria. Vedremo in seguito come si può confrontare la temperatura assoluta della scala termodinamica e la temperatura indicata da un termometro fatto con un gas di una natura particolare (Vedere cap. XIII).

<sup>10</sup>Questa funzione suppone, ben inteso, che le temperature sono espresse nella graduazione termodinamica.

## ENTROPIA

Consideriamo ora la serie di linee adiabatiche che esprimono una serie di gradi legati ad un'altra proprietà dei corpi. A questa proprietà si ricollega una grandezza misurabile che rimane costante quando il corpo non perde né acquista calore ma che aumenta o diminuisce quando il corpo riceve o cede calore<sup>11</sup>.

Adotteremo il nome dato da Clausius e la chiameremo l'*entropia* del corpo. Rankine, che le ha fatto assumere un ruolo importante nelle sue ricerche la chiama la *funzione termodinamica*. Questo termine tuttavia non è così efficace come quello di Clausius, poiché può essere assegnato a una qualunque delle grandezze importanti che si considera nella termodinamica.

Dobbiamo considerare l'entropia di un corpo, così come il suo volume, la sua pressione e la sua temperatura, come una proprietà fisica del corpo, dipendente dal suo stato effettivo.

Lo zero dell'entropia corrisponde a un corpo completamente privo di calore; ma siccome nessun corpo può essere portato in questo stato, conviene contare l'entropia a partire da una condizione data e definita da una temperatura e pressione assegnate.

Si misura allora come segue l'entropia del corpo in tutti gli altri stati. Si lascia che il corpo si dilati o si contragga senza scambi di calore con altri corpi ma in equilibrio di pressione con il mezzo circostante, finché raggiunge la temperatura data, che in valore assoluto sarà uguale a  $T$ . Poi, si riporta il corpo alla pressione data mantenendo la temperatura costante e uguale a quella del mezzo. In questa trasformazione, di conseguenza, il corpo cede una certa quantità di calore  $Q$ . L'entropia del corpo nel suo stato iniziale è allora uguale a  $\frac{Q}{T}$ <sup>12</sup>.

Impiegheremo il simbolo  $S$  per designare l'entropia.

Se il corpo, per essere riportato alla condizione di riferimento, deve ricevere una certa quantità di calore, allora la sua entropia iniziale deve essere contata negativamente<sup>13</sup>.

Quando il calore assorbito da un corpo alla temperatura  $T$  fa passare la sua entropia da  $S_1$  a  $S_2$ , la quantità di calore fornita al corpo è uguale a  $T(S_2 - S_1)$ .

L'entropia di un corpo in uno stato assegnato è proporzionale alla massa del corpo; l'entropia di due chilogrammi di acqua è pertanto doppia di quella di un chilogrammo di acqua nello stesso stato.

Quando si parla tuttavia dell'entropia di un corpo, si intende in genere l'entropia dell'unità di massa di questo corpo allo stato considerato.

L'entropia di un sistema di corpi in differenti stati è la somma delle entropie di ciascuno dei corpi.

Quando una quantità di calore  $Q$  passa da un corpo alla temperatura  $T_1$ , a un corpo alla temperatura  $T_2$ , l'entropia del primo corpo è diminuita di  $\frac{Q}{T_1}$  mentre quella del secondo è aumentata di  $\frac{Q}{T_2}$  di modo che l'entropia del sistema aumenta di  $Q\frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2}$ . Ma siccome la condizione di trasferimento del calore è che esso passi dal corpo più caldo a quello più freddo, dovrà essere  $T_1 > T_2$ .

Il trasferimento del calore da un corpo ad un altro aumenta pertanto sempre l'entropia del sistema.

Clausius esprime questo fatto dicendo che l'entropia del sistema tende verso un massimo.

La quantità di calore che abbandona il corpo nel momento di un cambiamento di stato molto piccolo è rappresentata, come visto, da  $T(S_2 - S_1)$  dove  $T$  è il valore medio della temperatura del corpo durante il cambiamento, e  $S_1$  e  $S_2$  rappresentano l'entropia iniziale e finale<sup>14</sup>.

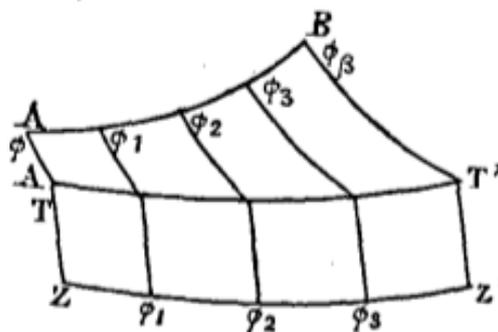


FIGURA 8.0.3.

fig. 23 bis (1).

<sup>11</sup>È essenziale notare che non si tratta qui di cambiamenti reversibili, cioè che il corpo di cui si misurano le variazioni di entropia deve sempre rimanere in condizione di equilibrio termico e meccanico. - Trad.

<sup>12</sup>Nel caso in cui la temperatura del corpo è variabile, l'entropia è definita dalla relazione  $dS = \frac{dQ}{T}$ , essendo  $dQ$  la quantità di calore acquisita dal corpo, in un cambiamento infinitamente piccolo, alla temperatura  $T$ . - Trad.

<sup>13</sup>Non è una convenzione supporre che la condizione di riferimento sia scelta in modo che nelle operazioni considerate l'entropia non risulti mai negativa. - Trad.

<sup>14</sup>È ciò che si esprime con la notazione del calcolo infinitesimale con la formula  $dQ = TdS$ , che rappresenta la definizione di entropia. - Traduttore

Se supponiamo che le due linee isoentropiche  $S_1$  e  $S_2$  (fig.23bis) siano prolungate nella direzione della diminuzione di temperatura fino alla temperatura  $T_0$ , la superficie compresa tra le due linee isoentropiche e le isoterme di  $T$  e  $T_0$  sarà uguale a

$$(T - T_0)(S_2 - S_1)$$

Se potessimo tracciare esattamente le linee isoentropiche e isoterme per tutte le temperature, comprese quelle dello zero assoluto della scala della termodinamica, la superficie compresa tra le linee isoentropiche, e le isoterme di  $T$  e 0 sarebbe uguale a

$$T(S_2 - S_1)$$

e questa superficie rappresenterà la quantità di calore ricevuta dal corpo durante l'operazione.

Ma benché sia impossibile fare congetture sulle proprietà di un corpo allo zero assoluto, o tracciare il diagramma delle reali forme delle linee termiche rispetto a questa temperatura, è facile, dopo aver tracciato il diagramma termodinamico in questa parte del settore accessibile alle nostre osservazioni, tracciare nella parte non nota, delle linee che possano tuttavia rappresentare le quantità di calore mediante superfici.

Supponiamo che la parte nota sia limitata dall'isoterma  $T$ ; tracciamo a partire dalle estremità delle parti note delle linee isoentropiche una serie di linee qualunque ma che non si intersecano tra loro. Tracciamo anche un'altra linea  $ZZ'$  in modo che lo spazio compreso tra questa linea, due isoentropiche vicine  $S_1$  e  $S_2$ , e l'isoterma  $T$  sia uguale a  $T(S_2 - S_1)$ . Possiamo, per il calcolo delle quantità di calore, trattare la linea  $ZZ'$  come l'isoterma fittizia dello zero assoluto e le serie di linee tra  $T$  e  $Z$  come linee isoentropiche fittizie.

La parte della superficie compresa tra due linee isoentropiche, dalla temperatura  $T'$  alla temperatura  $T$  è in effetti uguale a  $(T' - T)(S_2 - S_1)$ . Questa superficie si trova nella parte nota del diagramma. L'altra parte della superficie nella regione non nota del diagramma, fino all'isoterma fittizia dello zero assoluto è uguale a  $T(S_2 - S_1)$ . La superficie totale è pertanto uguale a  $T'(S_2 - S_1)$  e rappresenta di conseguenza la quantità di calore assorbita dal corpo che passa alla temperatura  $T'$ , dalla linea  $S_1$  alla linea  $S_2$ .

Tutto il calore acquistato da un corpo che passa da uno stato  $A$  ad uno stato  $B$ , tramite una serie definita di stati intermedi rappresentati dalla linea  $AB$ , può essere chiamato il calore assorbito lungo  $AB$ . Dividendo  $AB$  in un numero sufficiente di piccole parti, e considerando le superfici rappresentanti il calore guadagnato durante il cambiamento di stato del corpo corrispondente a ciascuna di queste parti, vediamo che la somma di queste superfici è la superficie compresa tra la linea  $AB$ , le isoentropiche tracciate da  $A$  a  $B$ , ivi compresa la loro parte fittizia, e l'isoterma fittizia dello zero assoluto.

## RELAZIONI TRA LE PROPRIETÀ FISICHE DI UN CORPO

Siano  $T_1T_1$  e  $T_2T_2$  due linee isoterme corrispondenti a due livelli consecutivi di temperatura. Siano  $C_1C_1$  e  $C_2C_2$  due linee adiabatiche consecutive. Sia  $ABCD$  il quadrilatero compreso tra queste quattro linee. Se queste linee sono sufficientemente ravvicinate si può considerare il quadrilatero come un parallelogramma. La superficie di questo parallelogramma è, come abbiamo già mostrato, uguale all'unità<sup>1</sup>.

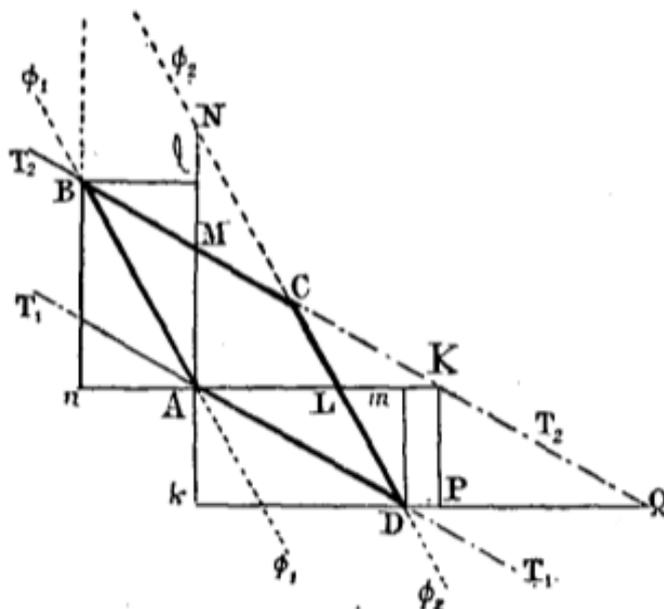


Fig. 22.

FIGURA 9.0.1.

Tracciamo da  $A$  e  $D$  delle orizzontali che incontrano in  $K$  e  $Q$  la linea  $BC$  supposta prolungata. I parallelogrammi  $ABCD$  e  $AKQD$  hanno la stessa base e la stessa altezza; sono quindi uguali. Tracciamo ora le verticali  $Ak$  e  $KP$  fino a far loro incontrare la linea  $QD$ , prolungata se necessario. Il rettangolo  $AKPk$  è uguale al parallelogrammo  $AKQD$  avendo la stessa base e la stessa altezza. Da ciò segue che il rettangolo  $AKPk$  è anche uguale al parallelogrammo  $ABCD$ . Se pertanto tracciamo per  $A$  la linea orizzontale  $AK$  fino a farle incontrare l'isoterma  $T_2$  e la verticale  $Ak$  fino a intersecare l'orizzontale passante per  $D$ , avremo la relazione seguente:

$$AK \cdot Ak = ABCD$$

Analogamente se da una parte, la linea orizzontale condotta da  $A$  incontra in  $L$  la linea adiabatica  $S_2$  e le verticali tracciate da  $D$  e  $B$  incontrano questa adiabatica in  $m$  e  $n$ , e se, d'altra parte, la verticale passante per  $A$  incontra l'isoterma  $T_2$  in  $M$ , l'adiabatica  $S_2$  in  $N$ , e l'orizzontale tracciata da  $B$  in  $l$ , otterremo i quattro valori seguenti per la superficie  $ABCD$ , ivi compresi quello che abbiamo già trovato:

$$ABCD = AK \cdot Ak = AL \cdot Al = AM \cdot Am = AN \cdot An = 1$$

Bisogna ora ricercare ciò che rappresentano le grandezze qui sopra.

Si ricorda che il volume del corpo è misurato orizzontalmente da sinistra a destra, e la pressione verticalmente, dal basso in alto; che l'intervallo tra le linee isoterme rappresenta un grado di temperatura, essendo la graduazione suddivisa a piacere, cioè essendo i gradi infinitamente piccoli; e che l'intervallo tra le linee adiabatiche rappresenta l'aggiunta di una quantità di calore il cui valore meccanico è uguale a  $T$ , la temperatura assoluta.

<sup>1</sup>In realtà, basta supporre che si tratta di un cambiamento infinitamente piccolo. - Trad.

(1)  $AK$  rappresenta l'aumento di volume corrispondente ad un innalzamento di temperatura di  $1^\circ$ , a pressione costante. È ciò che viene detta *dilatazione* del corpo per unità di massa, e se indichiamo con  $\alpha$  la dilatazione per unità di volume,  $AK$  sarà uguale a  $V\alpha$ .

$Ak$  rappresenta la diminuzione di pressione corrispondente all'aggiunta di una quantità di calore rappresentata numericamente da  $T$ , a temperatura costante.

Se la pressione è incrementata di una unità, a temperatura costante, la quantità di calore che è ceduta dal corpo è uguale a  $\frac{T}{Ak}$ . E siccome si ha

$$Ak \cdot AK = 1$$

ne deriva

$$\frac{T}{Ak} = T \cdot AK$$

Da ciò segue la relazione tra la dilatazione a pressione costante e il calore sviluppato dalla pressione:

*Prima relazione termodinamica:* Se la pressione di un corpo è aumentata di una unità, mentre la temperatura è mantenuta costante, la quantità di calore ceduta dal corpo è uguale al prodotto della temperatura assoluta per la dilatazione corrispondente a un innalzamento di  $1^\circ$  della temperatura, a pressione costante.

Ne deriva che se la temperatura è mantenuta costante, i corpi che si dilatano sotto l'effetto del calore cedono calore quando la pressione aumenta, e nelle stesse condizioni, quelli che si contraggono quando la temperatura si innalza, assorbono calore.

(2)  $AL$  rappresenta l'aumento di volume a pressione costante quando il corpo riceve una quantità di calore numericamente uguale a  $T$ .  $Al$  rappresenta l'incremento di pressione necessario per innalzare di  $1^\circ$  la temperatura del corpo quando il calore non può sfuggire.

*Seconda relazione termodinamica.* La quantità  $\frac{T}{AL}$  rappresenta la quantità di calore che il corpo deve assorbire affinché il suo volume cresca di una unità, a pressione costante. Questa quantità è uguale al prodotto della temperatura assoluta per l'aumento di pressione necessario ad innalzare di  $1^\circ$  la temperatura quando il calore non può sfuggire.

(3)  $AM$  rappresenta l'aumento di pressione corrispondente ad un innalzamento di temperatura di  $1^\circ$ , a volume costante. (Possiamo supporre che il corpo è racchiuso in un recipiente le cui pareti sono assolutamente incompressibili).

$Am$  rappresenta l'aumento di volume prodotto dall'assorbimento di una quantità di calore numericamente uguale a  $T$ , a temperatura costante.

Il calore ceduto dal corpo quando il volume è ridotto di una unità, a temperatura costante, è quindi uguale a  $\frac{T}{Am}$ . Questa quantità è detta *calore latente di espansione*.

Poiché si ha

$$AM \cdot Am = 1$$

Si può esprimere come segue la relazione tra queste lunghezze:  $\frac{T}{Am} = T \cdot AM$  in altri termini:

*Terza relazione termodinamica.* Il calore latente di espansione è uguale al prodotto della temperatura assoluta per l'aumento della pressione per un grado di temperatura, a volume costante.

(4)  $AN$  rappresenta l'aumento di pressione quando una quantità di calore  $T$  è ceduta al corpo, a volume costante.

$An$  rappresenta la diminuzione di volume quando il corpo, non potendo cedere calore, è compresso finché la temperatura si innalza di  $1^\circ$ . Da ciò:

*Quarta relazione termodinamica.*  $\frac{1}{An}$  rappresenta l'innalzamento di temperatura dovuto ad una diminuzione di volume di una unità, senza trasferimento di calore e questa quantità è uguale a  $AN$ , aumento di pressione a volume costante, dovuto a una quantità di calore numericamente uguale a  $T$ , trasferito al corpo.

Abbiamo così ottenuto quattro relazioni tra le proprietà fisiche del corpo. Queste quattro relazioni non sono indipendenti tra loro e non corrispondono a situazioni distinte; una qualunque di esse può essere dedotta dalle altre. L'uguaglianza dei prodotti  $AK \cdot Ak$ , ecc. con la superficie del parallelogramma è solo una relazione geometrica e non dipende da principi termodinamici. Ciò che ci insegna è che il parallelogramma e i quattro prodotti sono ciascuno uguale all'unità, per qualunque natura del corpo o suo stato, per quanto riguarda la pressione e la temperatura<sup>2</sup>.

<sup>2</sup>Queste quattro relazioni si esprimono nel modo seguente, mediante i simboli del calcolo differenziale:

$$\begin{aligned} \frac{dV}{dT} (P \text{ costante}) &= \frac{dS}{dP} (T \text{ costante}) \\ \frac{dV}{dS} (P \text{ costante}) &= \frac{dT}{dP} (S \text{ costante}) \\ \frac{dP}{dT} (V \text{ costante}) &= \frac{dS}{dV} (T \text{ costante}) \\ \frac{dP}{dS} (V \text{ costante}) &= -\frac{dT}{dV} (S \text{ costante}) \end{aligned}$$

dove  $V$  indica il volume,  $P$  la pressione,  $T$  la temperatura assoluta e  $S$  la funzione termodinamica o entropia.

## DUE MODI DI VALUTARE IL CALORE SPECIFICO

La quantità di calore necessaria per innalzare di un grado la temperatura dell'unità di massa di un corpo è detta calore specifico di quel corpo<sup>3</sup>.

In precedenza, questa quantità di calore è stata valutata in funzione dell'unità termica, cioè della quantità di calore necessaria per innalzare di 1° la temperatura dell'unità di massa d'acqua. Per trasformare questa valutazione in misura dinamica, bisogna moltiplicarla per l'equivalente meccanico del calore, trovato da Joule. La quantità che si ottiene così non è più un semplice rapporto, come in precedenza, ma dipende dalla scala termometrica, e dall'unità di lavoro adottata.

Ma il calore specifico di una sostanza dipende dal modo in cui la pressione e il volume della sostanza variano durante l'aumento di temperatura. Vi sono, di conseguenza, una infinità di modi per definire il calore specifico; due sole hanno però un'importanza pratica. Nella prima, si suppone che il volume rimane costante durante l'aumento di temperatura. Il calore specifico

$$(9.0.1) \quad \frac{dP}{dS} (V \text{ cost}) = -\frac{dT}{dV} (S \text{ cost})$$

dove  $V$  indica il volume,  $P$  la pressione,  $T$  la temperatura assoluta,  $S$  la funzione termodinamica o entropia, determinato in queste condizioni è detto *calore specifico a volume costante*. Lo indicheremo con  $K_V$ .

Nella figura, la linea  $AMN$  rappresenta i diversi stati del corpo quando il volume è costante;  $AM$  rappresenta l'aumento di pressione dovuto ad un aumento di temperatura di 1°, e  $AN$  quello dovuto all'assorbimento di una quantità di calore numericamente uguale a  $T$ . Quindi per trovare la quantità di calore  $K_V$  che si deve fornire al corpo per innalzare la sua temperatura di un grado, e aumentare così la sua pressione di  $AM$ , bisogna impostare la proporzione

$$\frac{AN}{AM} = \frac{T}{K_V}$$

dalla quale si ricava

$$K_V = T \frac{AM}{AN}$$

Il secondo modo per definire la temperatura suppone la pressione costante. Il calore specifico a pressione costante sarà rappresentato da  $K_P$ . La linea  $ALK$ , nella figura, rappresenta i diversi stati del corpo a pressione costante;  $AK$  rappresenta l'aumento di volume dovuto ad un innalzamento di temperatura di un grado, e  $AL$  rappresenta l'aumento di volume dovuto a una quantità di calore numericamente uguale a  $T$ . Ora se si fornisce al corpo la quantità di calore  $K_P$ , la temperatura aumenta di un grado, e di conseguenza il volume aumenta di  $AK$ . Da ciò segue che:

$$\frac{AL}{AK} = \frac{T}{K_P}$$

o

$$K_P = T \frac{AK}{AL}$$

(Si adotta qualche volta una terza definizione del calore specifico, nel caso di vapori saturi. Si suppone che il vapore rimanga al punto di saturazione anche al crescere della temperatura. Ciò risulta dalle esperienze di M. Regnault, come mostra il diagramma di fig. 19 che una certa quantità di calore abbandona il vapore saturo, quando la sua temperatura cresce, di modo che il suo calore specifico è *negativo*, risultato indicato da Clausius e Rankine).

## DUE MODI DI VALUTARE L'ELASTICITÀ

Si è definita nel capitolo V, l'elasticità di un corpo come il rapporto tra l'aumento di pressione e la compressione prodotta, essendo la compressione definita dal rapporto tra la diminuzione di volume e il volume iniziale.

Ma, prima che si possa assegnare all'elasticità un valore determinato, bisogna precisare le condizioni termiche alle quali il corpo deve soddisfare. Le sole condizioni di importanza pratica sono due; la costanza della temperatura e la non trasmissione di calore.

(1) Si indica con  $E_t$  l'elasticità a temperatura costante.

In questo caso, la relazione tra il volume e la pressione è definita dall'isoterma  $DA$ . L'aumento di pressione è  $kA$ , e la diminuzione di volume è  $mA$ . Indicando il volume con  $V$ , l'elasticità a temperatura costante è uguale a:

$$E_t = V \cdot \frac{Ak}{Am} = V \cdot \frac{AM}{AK}$$

(2) L'elasticità, quando il corpo non può cedere né acquisire calore, è indicata con  $E_s$ .

<sup>3</sup>Questa definizione è in contraddizione con quelle date in precedenza, ma questa contraddizione riguarda solo i termini e non i fatti.

In questo caso la relazione tra il volume e la pressione è definita dalla linea adiabatica  $AB$ . L'aumento di pressione è  $Al$ , e la diminuzione di volume è  $An$ . L'elasticità, a entropia costante, è quindi uguale a:

$$E_s = V \cdot \frac{Al}{An} = V \cdot \frac{AN}{AL}$$

**RELAZIONI DIVERSE**

Esistono parecchie relazioni importanti tra le grandezze precedenti. Abbiamo dapprima per esprimere il rapporto dei calori specifici, la formula seguente:

$$\frac{K_P}{K_V} = \frac{T \cdot \frac{AK}{AL}}{T \cdot \frac{AM}{AN}} = \frac{V \cdot \frac{AN}{AL}}{V \cdot \frac{AM}{AK}} = \frac{E_s}{E_t}$$

cioè, il rapporto tra i calori specifici a pressione e volume costante è uguale al rapporto tra le elasticità a entropia e temperatura costante. Questa relazione è completamente indipendente dai principi della termodinamica; è solo una conseguenza diretta delle definizioni.

Il rapporto tra  $K_P$  e  $K_V$  o tra  $E_S$  e  $E_t$  si rappresenta solitamente con il simbolo  $\gamma$ ; così di ha

$$K_P = \gamma K_V \quad e \quad E_S = \gamma E_t$$

Cerchiamo ora di determinare la differenza tra le due elasticità:

$$E_S - E_t = V \cdot \frac{Al \cdot Am - An \cdot Ak}{Am \cdot An}$$

Dalla figura, si vede che il numeratore di questa frazione rappresenta la superficie del parallelogramma  $ABCD$ . Moltiplicando per  $K_V$ , otteniamo

$$K_V (E_s - E_t) = TV \cdot \frac{AM}{Am} \cdot \frac{ABCD}{AN \cdot An} = TV \cdot \frac{AM}{Am}$$

poiché, come abbiamo mostrato, si ha

$$An \cdot AN = ABCD$$

ma poiché si ha

$$K_V E_S = K_P E_t$$

troviamo

$$E_t (K_P - K_V) = TV \cdot \frac{AM}{Am}$$

Queste relazioni sono indipendenti dai principi della termodinamica.

Applicando ora la relazione della termodinamica

$$AM \cdot Am = 1$$

ognuna di queste quantità diviene uguale a

$$TV \cdot \overline{AM}^2$$

Ma  $AM$  è l'aumento di pressione a volume costante, corrispondente all'innalzamento di temperatura di un grado; è una quantità molto importante.

Si può pertanto scrivere il risultato come segue:

$$K_V (E_S - E_T) = TV \cdot \overline{AM}^2 = E_t (K_P - K_V)$$

## CALORE LATENTE

I casi nei quali un corpo si presenta sotto due stati diversi alla stessa temperatura e alla stessa pressione costituiscono una classe molto importante; per esempio un corpo può essere parte allo stato solido e parte allo stato liquido, o parte allo stato solido o liquido e parte allo stato gassoso.

In tutti questi casi, bisogna considerare il volume occupato dal corpo come composto di due parti: il volume  $V_1$  del corpo nel primo stato, e il volume  $V_2$  del corpo nel secondo stato. La quantità di calore necessaria per far passare l'unità di massa del corpo del primo stato al secondo, senza cambiarne la temperatura e la sua pressione è detta *calore latente* di trasformazione del corpo, ed è indicato da  $L$ .

Questo cambiamento di stato è accompagnato da un cambiamento di volume che passa da  $V_1$  a  $V_2$  a pressione  $P$  costante<sup>1</sup>.

Sia  $PT$  una linea isoterma, che in questo caso è orizzontale, e supponiamo che essa corrisponda alla pressione  $P$  e alla temperatura  $T$ .

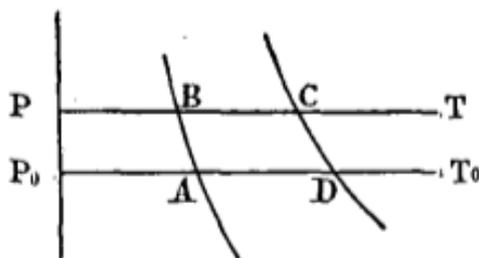


FIGURA 10.0.1.

fig. 26

Sia  $P_0T_0$  un'altra isoterma corrispondente alla pressione  $P_0$  e alla temperatura  $T_0$ .

Siano  $BA$  e  $CD$  linee adiabatiche che incontrano le isoterme in  $A, B, C, D$ .

Il corpo, dilatandosi, alla temperatura  $T$ , dal volume  $PB$  al volume  $PC$ , assorbe una quantità di calore uguale a

$$L \frac{BC}{V_2 - V_1}$$

dove  $L$  è il calore latente alla temperatura  $T$ .

Quando il corpo è compresso da  $P_0D$  a  $P_0A$  alla temperatura  $T_0$ , cede una quantità di calore uguale a

$$L \frac{AD}{V_2' - V_1'}$$

dove le quantità indicate con l'apice si riferiscono alla temperatura  $T_0$ .

La quantità di lavoro compiuto da una macchina il cui indicatore descrive la figura  $ABCD$  sul diagramma è rappresentata dalla superficie di questa figura, e se le temperature  $T$  e  $T_0$  sono molto vicine tanto da poter trascurare la curvatura delle linee  $AB$  e  $CD$ , questa superficie è uguale a:

$$\frac{1}{2} (BC + AD) PP_0$$

Se la differenza  $PP_0$  tra pressioni è molto piccola,  $BC$  è pressoché uguale a  $AD$  di modo che la superficie è uguale a

$$BC(P - P_0)$$

Ma possiamo calcolare il lavoro in un altro modo, poiché è uguale al calore assorbito alla temperatura più alta moltiplicato per il rapporto tra la differenza delle temperature e la temperatura più alta, e ciò dà:

$$L \frac{BC}{V_2 - V_1} \times \frac{T - T_0}{T}$$

<sup>1</sup>L'operazione qui descritta è quella del ciclo di Carnot applicato al cambiamento di stato. Trad.

Uguagliando i due valori del lavoro si deduce il valore del calore latente

$$L = (V_2 - V_1) T \cdot \frac{P - P_0}{T - T_0}$$

Bisogna ricordare che per calcolare la frazione

$$\frac{P - P_0}{T - T_0}$$

è necessario che le differenze di pressione  $P$  e  $Q$  e di temperatura  $T$  e  $T_0$  siano molto piccole. In realtà questa frazione è quella che è indicata dal simbolo del calcolo differenziale  $\frac{dP}{dT}$ .

Si può dedurre immediatamente l'equazione precedente dalla seconda relazione della termodinamica.

Il caso più importante tra quelli in cui un corpo si trova contemporaneamente in due stati diversi è quello nel quale il corpo è parte allo stato liquido, parte allo stato di vapore alla stessa temperatura.

La pressione del vapore in un recipiente contenente acqua alla stessa temperatura è detta la pressione del vapore saturo o vapore acquoso a questa temperatura.

Il valore di questa pressione è stato determinato per un grande numero di temperature valutate alla scala ordinaria. Le determinazioni più complete sono quelle dovute a Regnault, che ha pure determinato la quantità  $L$ , calore latente dell'unità di massa di acqua, per diverse temperature.

Ne segue che, se conosciamo  $V_1 - V_2$ , cioè la differenza di volume tra l'unità di massa dell'acqua e del vapore, avremo tutti i dati sufficienti per determinare  $T$ , temperatura assoluta sulla scala della termodinamica.

Sfortunatamente è molto difficile determinare il volume del vapore al suo punto di saturazione. Se riempiamo con un peso dato di acqua un recipiente di cui possiamo far variare la capacità, e se determiniamo, sia la capacità corrispondente a una temperatura data, alla quale tutta l'acqua è trasformata in vapore, sia la temperatura corrispondente a una capacità data, possiamo ottenere il modo di determinare la densità del vapore saturo; ma è estremamente difficile osservare sia la fine della vaporizzazione, sia l'inizio della condensazione, e nello stesso tempo evitare tutte le altre cause di errore. Bisogna sperare che queste difficoltà vengano un giorno superate, e che allora ciò che conosciamo attraverso altre proprietà dei vapori saturi ci permetta di confrontare le scale ordinarie di temperatura con la scala termodinamica, in un intervallo che si estende da  $35^\circ$  a  $220^\circ$ .

Nell'attesa, Clausius e Rankine hanno fatto uso della formula per calcolare la densità del vapore saturo, ammettendo che la temperatura assoluta è uguale alla temperatura contata a partire da  $-273^\circ$ .

Lo stesso principio ci permette di stabilire relazioni tra le proprietà fisiche di un corpo al punto in cui passa dallo stato solido a quello liquido.

Si è supposta la temperatura del ghiaccio fondente assolutamente costante fino al momento in cui il Professor James Thomson indicò che dal principio di Carnot discende che il punto di fusione deve abbassarsi quando la pressione aumenta. In effetti se  $V_1$  è il volume di un chilogrammo di ghiaccio, e  $V_2$  quello di un chilogrammo di acqua, con entrambi i corpi alla temperatura  $0^\circ$ , sappiamo che  $V_1$  è maggiore di  $V_2$ . Così quindi se  $T$  è il punto di fusione alla pressione  $P$  e  $T_0$  il punto di fusione alla pressione  $P_0$ , abbiamo, come prima

$$\frac{T - T_0}{P - P_0} = (V_2 - V_1) \frac{T}{L}$$

Se poniamo  $P = h$ , la pressione di una atmosfera e  $T = 0^\circ$ , la temperatura di fusione alla pressione  $P_0$  sarà

$$T_0 = - (V_1 - V_2) (P_0 - h) \frac{T}{L}$$

Ora il volume di un chilogrammo di ghiaccio a  $0^\circ$  è di  $0^m c, 0010908 = V_1$ , e quello di un chilogrammo di acqua alla stessa temperatura è  $0,001000127 = V_2$ . La temperatura assoluta corrispondente a  $0^\circ$  è  $273^\circ$ . Il calore latente  $L$ , necessario per convertire un chilogrammo di ghiaccio in un chilogrammo di acqua è uguale a 79 calorie, o 33576 chilogrammetri. Di conseguenza  $T$ , la temperatura di fusione, corrispondente a una pressione  $P_0$ , espressa in  $kg/m^2$ , è

$$T = -0,00000073 (P_0 - h)$$

Se la pressione è quella di  $n$  atmosfere, dove ogni atmosfera rappresenta  $10330 kg/m^2$ , si ha

$$T = -0,0075 (n - 1)$$

Il punto di fusione del ghiaccio è quindi ridotto di circa la  $135^a$  parte di un grado, per ogni atmosfera aggiuntiva di pressione. Questo risultato della teoria è stato verificato con esperienze dirette dal Professor W. Thomson.

Il Professor Thomson ha pure segnalato l'importanza dell'unica condizione di temperatura e pressione alla quale l'acqua o qualunque altro corpo può esistere in modo permanente allo stato solido, liquido o gassoso nello stesso recipiente. Ciò può avvenire solo alla temperatura di congelamento corrispondente alla pressione del vapore a quel punto di congelamento. Designa questo punto con il nome di punto triplo, poiché tre linee termiche vi si incontrano:

- (1) la linea del vapore che separa lo stato liquido da quello gassoso;
- (2) la linea del ghiaccio che separa lo stato liquido dallo stato solido;

(3) la linea della nebbia ghiacciata che separa lo stato solido da quello gassoso.

Tutte le volte che il volume del corpo, è, come quello dell'acqua, minore allo stato liquido che allo stato solido, l'effetto della pressione su un recipiente contenente il corpo parzialmente allo stato liquido e allo stato solido è quello di provocare la fusione di una parte della massa solida e di abbassare la temperatura del tutto fino al punto di fusione corrispondente alla pressione. Se, al contrario, il volume del corpo è maggiore allo stato liquido rispetto a quello solido, l'effetto della pressione è di solidificare una parte del liquido, e di innalzare la temperatura fino al punto di fusione corrispondente alla pressione. Per determinare poi se il volume del corpo è maggiore allo stato liquido che a quello solido, o viceversa, dobbiamo osservare se parti solidificate del corpo affondano o galleggiano nel liquido. Se, come il ghiaccio nell'acqua, galleggiano, il volume è maggiore allo stato solido, e la pressione ha l'effetto di provocare la fusione e di abbassare il punto di fusione. Se, come lo zolfo, la cera, e la maggior parte dei minerali, il corpo solido affonda nel liquido, la pressione determina la solidificazione e un innalzamento del punto di fusione.

Quando due pezzi di ghiaccio alla temperatura del punto di fusione sono premuti l'uno contro l'altro, la pressione provoca una fusione delle superfici a contatto. così, quando la pressione diminuisce, i due pezzi si risaldano per la formazione del ghiaccio a una temperatura inferiore a  $0^\circ$ . Questo fenomeno è detto *ricongelamento*.

È ben noto che la temperatura della terra aumenta in profondità, di modo che il fondo di una profonda escavazione è notevolmente più caldo della superficie. Vedremo, a meno di supporre che questo stato di cose non risalga molto indietro nel tempo, che questo aumento di temperatura deve continuare fino ad una profondità molto maggiore di quella di qualsiasi carotaggio. È facile, secondo questa supposizione, calcolare a quale profondità la temperatura sarà uguale a quella in cui la maggior parte delle rocce fondono nei nostri forni, e si è a volte sostenuto che a questa profondità le pressioni sono enormi, e che di conseguenza le rocce, che nei nostri forni, sarebbero fuse ad una certa temperatura, possono rimanere solide, anche alle più alte temperature nell'interno della terra.

## APPLICAZIONE DEI PRINCIPI DELLA TERMODINAMICA ALLO STUDIO DEI GAS

Le proprietà fisiche dei corpi, quando si trovano allo stato gassoso sono più semplici di quando si trovano in un altro stato. Le relazioni tra il volume, la pressione e la temperatura sono rappresentate più o meno esattamente dalle leggi di Boyle e di Charles, leggi che chiameremo, per abbreviare, *leggi dei gas*. Possiamo enunciarle nel modo seguente:

Siano  $v$  il volume dell'unità di massa,  $p$  la pressione e  $t$  la temperatura misurata col termometro ad aria, e contata a partire dallo zero assoluto dello strumento. La quantità  $\frac{vp}{t}$  è costante per lo stesso gas.

Impieghiamo qui la lettera  $t$  per designare la temperatura misurata con il termometro ad aria, riservando la lettera  $T$  alla temperatura assoluta, alla scala della termodinamica.

Non vi è motivo perché queste due grandezze siano necessariamente le stesse, benché potremmo mostrare sperimentalmente che l'una è quasi uguale all'altra.

È probabile che quando il volume e la temperatura sono sufficientemente grandi tutti i gas soddisfino esattamente le leggi dei gas; ma quando per la compressione e il raffreddamento, il gas è portato vicino al suo punto di condensazione, la quantità  $\frac{vp}{t}$  assume un valore inferiore a quello dei gas perfetti, e il corpo, sebbene presenti l'apparenza di un gas, non soddisfa più esattamente tali leggi.

Si può determinare il calore specifico di un gas solo con esperienze, seppur molto difficili da realizzare, e che esigono una grande cura nelle misure. Il gas deve essere contenuto in un recipiente, e la densità del gas è così piccola che la sua capacità calorica è solo una piccola frazione della capacità totale dello strumento. Un errore qualunque, di conseguenza, nella valutazione della capacità del recipiente stesso, o del recipiente del gas, determinerà un errore molto più grande nel calcolo del calore specifico del gas.

Così le determinazioni del calore specifico dei gas erano generalmente assai inesatte quando M. Regnault utilizzò tutta la sua abilità sperimentale in queste ricerche. Facendo passare il gas in grande quantità, mediante una corrente continua, attraverso il tubo del suo calorimetro, ottenne risultati che non possono discostarsi molto dal vero.

Questi risultati, tuttavia, furono pubblicati solo nel 1853, ma nello stesso tempo, Rankine, applicando i principi della termodinamica, e assumendo come base fatti già noti, determinò teoricamente un valore del calore specifico dell'aria, valore che fece conoscere nel 1850. Il valore che ottenne differiva da quello che era allora considerato come il miglior risultato di esperienze dirette, ma quando Regnault fece conoscere il risultato al quale era pervenuto, esso concordò esattamente con quello del calcolo di Rankine.

Dobbiamo spiegare il metodo seguito da Rankine.

Quando un gas è compresso, a temperatura costante, il prodotto del volume per la pressione rimane costante. Di conseguenza, come abbiamo mostrato, l'elasticità del gas a temperatura costante è numericamente uguale alla sua pressione.

Ma se il recipiente che contiene il gas non può né fornirgli, né cedergli calore, la compressione innalzerà la temperatura e la pressione diverrà maggiore rispetto a prima. L'elasticità sarà quindi maggiore nel caso in cui il calore non si può trasmettere, che in quello a temperatura costante.

Sarà impossibile determinare l'elasticità in queste circostanze, poiché non si può realizzare un recipiente che non assorbe il calore liberato dal gas. Se tuttavia, si effettua la compressione con rapidità, si avrà solo poco tempo durante il quale il calore potrà essere assorbito, ma per contro, si avrà solo poco tempo per misurare la pressione secondo le consuete procedure. È tuttavia possibile, dopo aver compresso l'aria a una temperatura data, in un grande recipiente, aprire un orifizio di apertura significativa, per un tempo sufficiente a permettere all'aria di sfuggire, finché la pressione interna divenga uguale a quella esterna, ma di durata troppo breve perché le pareti del recipiente cedano molto calore all'aria. Quando l'apertura è chiusa, l'aria è un poco più fredda di prima, e benché riceva calore dalle pareti troppo velocemente perché questo abbassamento di temperatura possa essere misurato con esattezza con un termometro, l'importanza del raffreddamento si può calcolare. Basta osservare la pressione del recipiente, dopo che la sua temperatura è divenuta uguale a quella atmosferica; poiché al momento di chiudere l'apertura, l'aria interna era più fredda dell'esterna, a parità di pressioni, ne segue che quando la temperatura all'interno è ritornata uguale a quella dell'atmosfera, la pressione è dovuta aumentare.

Sia  $P_1$ , la pressione iniziale dell'aria compressa in un recipiente la cui capacità è  $V$ ; sia  $T$  la sua temperatura, uguale a quella atmosferica.

Si lascia uscire allora una parte dell'aria, finché la pressione  $P$  all'interno del recipiente diviene uguale a

quella atmosferica; sia  $t$  la temperatura dell'aria rimanente nel recipiente. Chiudiamo ora l'apertura, e lasciamo che la temperatura interna ridivenga  $T$ , quella dell'atmosfera, e sia  $P_2$  la sua pressione.

La temperatura assoluta  $t$  dell'aria raffreddata è data dalla proporzione

$$\frac{P}{P_2} = \frac{t}{T}$$

o

$$t = \frac{PT}{P_2}$$

poiché il volume dell'aria nel recipiente è costante.

Si ottiene quindi il valore del raffreddamento dovuto all'espansione della pressione da  $P_1$  a  $P$ . Per determinare la variazione di volume corrispondente, bisogna calcolare il volume inizialmente occupato dall'aria che rimane nel recipiente.

Al termine dell'esperienza, quest'aria occupa un volume  $V$  alla pressione  $P_2$  e alla temperatura  $T$ . All'inizio dell'esperienza, la pressione era  $P_1$  e la temperatura  $T$ . Il volume che esso occupava era quindi uguale a

$$V_1 = V \frac{P_2}{P_1}$$

e un improvviso aumento di volume, nel rapporto di  $P_2$  a  $P$ , corrisponde a una diminuzione di pressione di  $P_1$  a  $P$ . Poiché  $P_2$  è maggiore di  $P$ , il rapporto tra le pressioni è maggiore del rapporto tra i volumi.

L'elasticità dell'aria, sotto la condizione che non vi sia alcuna variazione di calore, è uguale a

$$\frac{V + V_1}{2} \frac{P_1 - P}{V - V_1} \quad \text{oppure} \quad \frac{1}{2} (P_1 + P_2) \frac{P_1 - P}{P_1 + P_2}$$

quando l'espansione è molto piccola, o quando  $P_1$  è di poco superiore a  $P$ .

Ma sappiamo che l'elasticità a temperatura costante è numericamente uguale alla pressione.

Otteniamo quindi per il rapporto  $\gamma$  tra le due elasticità

$$\gamma = \frac{P_1 - P}{P_1 - P_2}$$

o più esattamente

$$\gamma = \frac{\log P_1 - \log P}{\log P_1 - \log P_2}$$

Sebbene questo modo per determinare l'elasticità nel caso della non trasmissione di calore sia praticamente realizzabile, esso è ben lontano dall'essere perfetto. È difficile per esempio predisporre l'esperienza in modo che le pressioni possano essere rese uguali nel momento in cui l'apertura è chiusa, mentre nello stesso tempo, le pareti del recipiente non devono cedere all'aria alcuna significativa quantità di calore. È altresì difficile evitare che l'aria esterna non rientri nel recipiente, e che il moto all'interno del recipiente non sussista ancora prima che l'apertura sia chiusa.

Ma la velocità del suono nell'aria dipende, come vedremo, dalla relazione tra le variazioni della sua densità e della sua pressione durante le rapide condensazioni e rarefazioni che avvengono con la propagazione del suono. Questi cambiamenti di pressione e di densità si succedono parecchie centinaia o parecchie migliaia di volte in un secondo; il calore sviluppato dalla compressione in un punto dello spazio, non ha quindi il tempo di trasferirsi per conduzione alle parti raffreddate dall'espansione, anche se l'aria fosse un buon conduttore come il rame. Ma sappiamo, inoltre, che l'aria è un cattivo conduttore di calore e possiamo essere certi, di conseguenza, che, nella propagazione del suono, le variazioni di volume avvengono senza scambio apprezzabile di calore; di conseguenza l'elasticità dedotta dalla velocità del suono è quella che corrisponde alla non trasmissione di calore.

Il rapporto tra le elasticità dell'aria, dedotto dalle esperienze sulla velocità del suono, è

$$\gamma = 1.408$$

È anche, come mostrato, il rapporto tra i calori specifici a pressione e a volume costante.

Queste relazioni furono indicate da Laplace, molto tempo prima del recente sviluppo della Termodinamica. Applicheremo ora, seguendo Rankine, l'equazione della termodinamica, cioè:

$$E_t (K_p - K_V) = TV \cdot \overline{AM}^2$$

Nel caso di un fluido che soddisfa alle leggi dei gas, e tale che lo zero assoluto della sua scala termometrica coincida con lo zero assoluto della scala termodinamica, abbiamo

$$AM = \frac{P}{t}$$

e

$$E_t = P$$

Di conseguenza

$$K_p - K_V = \frac{pv}{t} = R$$

essendo  $R$  una costante.

Ora al punto di congelamento dell'acqua, che è  $273^{\circ},6$  dopo lo zero assoluto, si ha  $pv = 7990 \text{ kgm}$  in base alle esperienze di Regnault sull'aria. Pertanto  $R$  è uguale a  $29 \text{ kgm. } 20$  per grado centigrado. È il lavoro effettuato da un chilogrammo di aria che si dilata a pressione costante, quando la temperatura si innalza di  $1^{\circ}$ .

$K_V$  è la quantità di calore espressa in unità meccaniche, necessaria per innalzare di  $1^{\circ}$  la temperatura di  $1 \text{ kg}$  di aria senza cambiamento di volume, e  $K_p$  è la quantità di calore necessaria per produrre lo stesso cambiamento di temperatura quando il gas si dilata a pressione costante. Di conseguenza  $K_p - K_V$  rappresenta il calore aggiuntivo necessario per la dilatazione. L'equazione mostra di conseguenza che questo calore addizionale è equivalente meccanicamente al lavoro compiuto dall'aria durante la sua dilatazione. Questo non è, bisogna ricordarlo, un fatto evidente, poiché l'aria si trova in stati diversi, all'inizio e alla fine dell'operazione. È una conseguenza del fatto scoperto sperimentalmente da Joule che nessun cambiamento di temperatura avviene quando l'acqua si dilata senza compiere lavoro verso l'esterno (si veda cap. XIII).

Abbiamo così ottenuto, in unità meccaniche, la differenza tra i due calori specifici dell'aria. Sappiamo così che il rapporto tra  $K_p$  e  $K_V$  è uguale a 1.408. Si ha quindi

$$K_V = \frac{29.20}{0.408} = 71.56$$

e

$$K_p = K_V + 29.20 = 100.76$$

Il calore specifico dell'acqua alla sua densità massima, è l'equivalente meccanico del calore ottenuto da Joule per un chilogrammo, 425.56 chilogrammetri. Se quindi  $C_p$  è il calore specifico dell'aria a pressione costante, confrontato con quello dell'acqua preso come unità, si ha

$$C_p = \frac{K_p}{E} = 0.2378$$

Questo calcolo è stato pubblicato da Rankine nel 1850. Il valore del calore specifico dell'aria determinato sperimentalmente da M. Regnault, e pubblicato nel 1853 è

$$C_p = 0.2379$$

## ENERGIA INTRINSECA DI UN SISTEMA DI CORPI

L'energia di un corpo è la sua capacità di compiere lavoro e si misura mediante il lavoro che si può ottenere da questo corpo. L'*energia intrinseca* di un corpo è il lavoro che esso può compiere in proporzione al suo stato reale, e senza l'intervento di energia esterna.

Così un corpo può compiere lavoro dilatandosi e vincendo una pressione, o ancora può liberare calore, e questo calore può essere convertito completamente o in parte in lavoro. Se possediamo una macchina perfettamente reversibile, e un refrigerante alla temperatura dello zero assoluto, potremo convertire in lavoro meccanico tutto il calore che fuoriesce dal corpo. Conosciamo, in tutti i casi, dalle esperienze di Joule, l'equivalente meccanico di una quantità qualunque di calore, di modo che se possiamo determinare il lavoro compiuto dalla dilatazione del corpo, e la quantità di calore ceduta durante un cambiamento qualsiasi, possiamo calcolare l'energia che è stata spesa dal corpo durante questo cambiamento.

È impossibile, in ogni caso, privare un corpo di tutto il suo calore, e non possiamo, nel caso di corpi che possono assumere la forma gassosa, aumentare il volume del recipiente in modo da poter trarre tutta l'energia meccanica dovuta alla forza espansiva. Non possiamo, di conseguenza, determinare il valore assoluto dell'energia totale di un corpo. Basta, tuttavia, per tutte le necessità pratiche, sapere di quanto l'energia totale di un corpo, in uno stato qualunque, differisce dall'energia del corpo in un certo stato definito, per esempio a una temperatura e in uno stato fisico dati.

In tutte le questioni relative alle azioni reciproche dei corpi, dobbiamo tener conto solo delle differenze tra l'energia di ogni corpo in stati diversi, e non del valore assoluto di queste energie. Il metodo che consiste nel confrontare l'energia di un corpo in un momento qualunque con l'energia dello stesso corpo a una temperatura e pressione date basta quindi al nostro scopo. Se il corpo, nel suo stato effettivo, possiede meno energia che nello stato preso come termine di confronto, l'espressione che dà l'energia relativa sarà negativa. Ciò non implica tuttavia che l'energia di un corpo possa mai essere realmente negativa, poiché ciò sarebbe impossibile. Ciò mostra solo che nello stato preso come termine di confronto, il corpo ha più energia che nello stato considerato.

Confrontiamo l'energia di un corpo in due stati diversi. Siano  $A$  e  $B$  i punti che rappresentano i due stati e sia  $AB$  la linea retta o curva che rappresenta gli stati intermedi per i quali il corpo passa.

Il lavoro corrispondente a questo percorso, cioè il lavoro compiuto dal corpo quando passa dallo stato  $A$  a quello  $B$ , lungo il ciclo  $AB$ , è rappresentato, come mostrato in precedenza, dalla superficie compresa tra la linea  $AB$ , la linea di ugual volume  $Bb$ , la linea di pressione nulla  $ba$ , e la linea di ugual volume  $aA$ . Questo lavoro è contato positivamente quando il contorno è descritto nel verso orario.

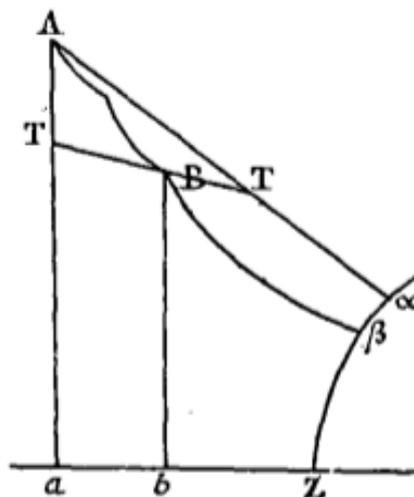


FIGURA 12.0.1.

fig. 27

La quantità di calore corrispondente al ciclo percorso, cioè il calore assorbito dal corpo durante il suo passaggio da  $A$  a  $B$ , è rappresentata dalla superficie compresa tra il cammino  $AB$ , la linea isocorica  $B\beta$ ,



dove  $T_0$  è la temperatura assoluta del mezzo circostante.

La quantità di lavoro compiuta dal corpo non può quindi essere superiore a

$$U - U_0 - (S - S_0)T_0$$

espressione che rappresenta quindi la parte di energia di cui si può disporre per usi meccanici, nelle circostanze in cui il corpo è posto, cioè quando è circondato da un mezzo ad una temperatura  $T_0$  e pressione  $P_0$ .

Ne risulta che maggiore è l'entropia iniziale, minore è l'energia utile<sup>1</sup>.

Consideriamo ora il caso di un sistema composto di un certo numero di corpi a differenti temperature e pressioni, rinchiuso in un recipiente impermeabile al calore. La quantità di energia convertita in lavoro sarà massima quando il sistema sarà portato allo stato di equilibrio termico e meccanico dalle seguenti trasformazioni:

- (1) Portare i corpi ad assumere la stessa temperatura tramite dilatazione o compressione senza scambio di calore
- (2) Essendo i corpi alla stessa temperatura, lasciare che esercitino la pressione maggiore, e si comprimano quelli che esercitano la pressione minore, finché le pressioni di tutti i corpi divengano uguali, compiendo la trasformazione molto lentamente affinché le temperature di tutti i corpi restino uguali tra loro durante tutta la durata della trasformazione.

Durante la prima parte della trasformazione, quando non vi è alcuno scambio di calore tra i corpi, l'entropia di ogni corpo rimane costante. Durante la seconda parte i corpi sono tutti alla stessa temperatura, e di conseguenza lo scambio di calore da un corpo verso l'altro diminuisce l'entropia di uno dei corpi in proporzione all'aumento nell'altro, di modo che la somma rimane costante. Di conseguenza l'entropia totale del sistema non varia dall'inizio alla fine. Pertanto il lavoro compiuto contro la resistenza meccanica durante il raggiungimento dell'equilibrio termico e meccanico è maggiore quando la trasformazione è condotta in questo modo rispetto a quando si lascia che il trasferimento del calore avvenga tra corpi a temperature significativamente diverse.

Lo stato finale del sistema è quindi determinato dalle seguenti condizioni:

Sia  $n$  il numero di corpi formanti il sistema, siano

|                           |  |
|---------------------------|--|
| $m_1 \dots m_n$           | le masse di questi corpi                 |
| $v_1 \dots v_n$           | il volume dell'unità di massa di ognuno  |
| $s_1 \dots s_n$           | l'entropia dell'unità di massa di ognuno |
| $u_1 \dots u_n$           | l'energia dell'unità di massa di ognuno  |
| $p_1 \dots p_n$           | la pressione di ognuno                   |
| $\theta_1 \dots \theta_n$ | la temperatura di ognuno                 |

Il volume totale è uguale a

$$m_1 v_1 + \dots + m_n v_n = \sum m v$$

e poiché il sistema è contenuto in un recipiente di volume  $V$ , si ha sempre

$$\sum m v = V$$

per la durata della trasformazione.

L'entropia totale è uguale a

$$m_1 s_1 + \dots + m_n s_n = \sum m s = S$$

Quando non vi è scambio di calore tra i corpi,  $S$  rimane costante. Quando vi è scambio di calore tra corpi a diverse temperature,  $S$  aumenta.

Nello stato finale del sistema, si ha

$$p_1 = p_2 = \dots = p_n = P \quad \theta_1 = \theta_2 = \dots = \theta_n = T$$

Vi sono di conseguenza  $n - 1$  condizioni relative alla pressione, e  $n - 1$  condizioni relative alla temperatura, con una condizione relativa al volume; in tutto  $2n$  condizioni che devono essere soddisfatte da  $n$  corpi. E poiché lo stato di ogni corpo è una funzione di due variabili, le condizioni sono necessarie e sufficienti per determinare lo stato finale di ognuno degli  $n$  corpi.

Il lavoro compiuto contro la resistenza esterna al sistema può essere determinata confrontando l'energia totale all'inizio della trasformazione con l'energia totale finale  $e$ , poiché non c'è stata alcuna emissione di calore, una qualunque diminuzione di energia deriva da un lavoro speso.

L'energia totale è uguale a

$$\sum m u = U$$

<sup>1</sup>Nelle precedenti edizioni di quest'opera, si era per errore, definita l'espressione *Entropia*, introdotta da Clausius, come quella parte dell'energia che non può essere convertita in lavoro. Si impiegava quindi il termine in un senso corrispondente all'espressione: energia utilizzabile, e ciò introduceva una grande confusione nel linguaggio della termodinamica. In questa edizione ho tenuto ad impiegare la parola *Entropia* nel suo significato primitivo, dato da Clausius. - Aut.

Se  $U$  è il valore iniziale, e  $U'$  è il valore finale dell'energia, l'energia impiegata per produrre lavoro meccanico è uguale a

$$U - U'$$

Quando, durante un periodo qualunque della trasformazione con la quale il sistema raggiunge il suo stato finale di equilibrio termico e meccanico, vi è uno scambio di calore  $Q$  tra un corpo a temperatura  $\theta_1$  e uno a temperatura  $\theta_2$ , l'aumento di entropia totale del sistema proveniente da questo scambio di calore, è, come mostrato in precedenza, uguale a

$$Q \left( \frac{1}{\theta_2} - \frac{1}{\theta_1} \right)$$

e l'entropia finale invece di essere uguale a quella iniziale, diviene uguale a

$$S = S + Q \left( \frac{1}{\theta_2} - \frac{1}{\theta_1} \right)$$

Questo aumento dell'entropia finale comporta un corrispondente aumento della temperatura e dell'energia finale.

Se l'innalzamento della temperatura è piccolo, (e poiché il volume è costante), il valore dell'incremento dell'energia finale, è il seguente:

$$T(S - S') = QT \left( \frac{1}{\theta_2} - \frac{1}{\theta_1} \right)$$

e l'energia utilizzabile diminuisce di una uguale quantità, corrispondente al passaggio della quantità di calore  $Q$  da un corpo alla temperatura  $\theta_1$  ad un altro alla temperatura  $\theta_2$ .

I fenomeni di questo tipo, nei quali l'energia totale rimane la stessa, mentre l'energia utilizzabile diminuisce, sono esempi di ciò che Sir W. Thomson ha chiamato la *Dissipazione dell'energia*. La teoria della dissipazione dell'energia è strettamente legata a quella dell'aumento dell'entropia, ma non è per nulla identica a quest'ultima teoria.

L'aumento dell'entropia totale di un sistema dovuto al passaggio di una quantità di calore  $Q$ , da un corpo a una temperatura data  $\theta_1$ , ad un altro a una temperatura data  $\theta_2$ , è uguale, come visto, a

$$Q \left( \frac{1}{\theta_2} - \frac{1}{\theta_1} \right)$$

Quantità completamente determinate dallo stato del sistema nel quale questo fenomeno ha luogo.

L'energia dissipata o resa inutilizzabile come sorgente di lavoro meccanico è uguale a

$$QT \left( \frac{1}{\theta_2} - \frac{1}{\theta_1} \right)$$

espressione nella quale entra un nuovo fattore  $T$ , e questo fattore  $T$  rappresenta la temperatura finale del sistema quando raggiunge il suo stato di equilibrio termico e meccanico.

$T$ , di conseguenza, che dipende dallo stato finale del sistema, non può essere calcolato se non quando conosciamo, non solo le relazioni tra le variabili termodinamiche per tutti i corpi, ma anche il volume che essi occupano allo stato finale.

Il calcolo della quantità di energia dissipata durante una trasformazione qualunque, è di conseguenza molto più difficile di quella dell'aumento di entropia.

Si può lasciare che il sistema raggiunga il suo stato finale di equilibrio termico e meccanico, senza compiere lavoro esterno, e senza che alcuna quantità di calore possa essere guadagnata o persa dal sistema. Per questo la condizione è che l'energia finale sia uguale all'energia iniziale.

Combinando questa condizione con le altre, cioè che il volume non subisce variazioni, e che lo stato finale, per quanto riguarda la pressione e la temperatura, è lo stesso per tutti i corpi, possiamo determinare il valore finale della temperatura, della pressione e dell'entropia totale.

L'entropia totale avrà allora il valore massimo compatibile con lo stato iniziale del sistema. La perdita di energia utilizzabile sarà completa.

## ANALOGIE TERMICHE E MECCANICHE

Si può rendere molto più semplice lo studio della termodinamica confrontando i fenomeni meccanici e termici.

Consideriamo l'energia sotto due forme, lavoro e calore. Quando l'energia passa da un corpo ad un altro, possiamo sempre riconoscere se il primo corpo compie lavoro meccanico sul secondo o gli cede calore. Il lavoro è compiuto dal movimento contro una resistenza. Il calore è trasmesso da un corpo caldo ad uno freddo.

Ma appena l'energia è passata nel secondo corpo non possiamo più sapere, in alcun modo, se questa energia si trova allo stato di lavoro o di calore. In realtà, possiamo separarla dal corpo sotto l'una o l'altra di queste forme.

Se il volume di un fluido, ad una pressione  $p$ , aumenta da  $v$  a  $v'$ , questo fluido compie, contro la resistenza esterna, un lavoro uguale a

$$p(v' - v) = L$$

Se l'entropia di un corpo alla temperatura  $t$ , aumenta da  $s$  a  $s'$ , questo corpo acquista una quantità di calore uguale a

$$t(s - s') = Q$$

Se i due fenomeni avvengono contemporaneamente, e se, di conseguenza l'energia del corpo passa da  $u$  a  $u'$ , si ha allora:

$$u - u' = Q - L = t(s' - s) - p(v' - v)$$

Abbiamo quindi due gruppi di quantità, l'uno relativo al lavoro, l'altro relativo al calore:

$$\begin{array}{lll} L & -v & -p \\ Q & -s & -t \end{array}$$

Tra queste quantità il *lavoro*, e il *calore* sono semplicemente due forme di *energia*.

Il *volume* è una grandezza che se non cambia, non ci può essere lavoro. La quantità di lavoro compiuto, tuttavia, è misurata non dalla sola variazione del volume, ma da queste multiple variazioni di un'altra grandezza, la *pressione*.

Analogamente, l'entropia è una grandezza tale che senza una variazione del suo valore il corpo non può, in una trasformazione reversibile, guadagnare né perdere alcuna quantità di calore. La quantità di calore persa o acquisita, non è misurata dalla variazione di entropia, ma da questa variazione moltiplicata per un'altra grandezza, la *temperatura assoluta*.

Inoltre, la pressione è una grandezza tale che l'uguaglianza di pressione in due vasi comunicanti determina il loro equilibrio meccanico, mentre un eccesso di pressione in un vaso provoca un flusso di fluido da un vaso all'altro.

Analogamente, la temperatura è una grandezza tale che l'uguaglianza di temperatura di due corpi a contatto determina il loro equilibrio termico, mentre l'eccesso di temperatura di uno dei due corpi determina un flusso di calore da un corpo all'altro.

Se guardiamo all'energia di un corpo come determinata dal suo volume e dalla sua entropia, si può allora definire la pressione come il rapporto secondo il quale l'energia diminuisce all'aumentare del volume, quando l'entropia rimane costante. La temperatura può essere definita, in modo analogo, come il rapporto secondo il quale l'energia aumenta con l'aumentare dell'entropia a volume costante.

## RAPPRESENTAZIONE DELLE PROPRIETÀ DI UN CORPO PER MEZZO DI UNA SUPERFICIE

È al Professor J. Willard Gibbs, del college di Yale, Stati Uniti, che dobbiamo l'esame approfondito dei diversi modi di rappresentare le relazioni termodinamiche con diagrammi piani, come un mezzo assai utile di rappresentare mediante una superficie, le proprietà di un corpo.

Il volume, l'entropia, e l'energia del corpo, in uno stato assegnato, sono rappresentati tramite un punto identificato da tre coordinate ortogonali su una superficie e questo punto è detto corrispondere allo stato assegnato del corpo. Supporremo il volume contato verso est a partire dal piano meridiano corrispondente al volume zero, l'entropia verso nord a partire dal piano verticale perpendicolare al meridiano, piano la cui posizione è totalmente arbitraria, e l'energia contata dall'alto in basso, a partire dal piano orizzontale corrispondente all'energia nulla, piano la cui posizione può essere considerata come arbitraria poiché non possiamo misurare l'energia totale esistente nel corpo.

La sezione di questa superficie formata con un piano verticale perpendicolare al meridiano, rappresenta la relazione tra il volume e l'energia, ad entropia costante, cioè quando il corpo non perde né acquista calore in una trasformazione reversibile.

Se la pressione è positiva, il corpo dilatandosi, compirà lavoro contro la resistenza esterna, e la sua energia intrinseca diminuirà. Il rapporto secondo il quale l'energia diminuisce all'aumentare del volume è rappresentato dalla tangente dell'angolo di inclinazione della curva. La pressione è positiva quando la curva si abbassa verso ovest. Quando la curva si abbassa verso est, la pressione corrispondente è negativa.

Una tensione, o pressione negativa, non può esistere in un gas. Può tuttavia manifestarsi in un liquido, come il mercurio. Così, quando un tubo barometrico, riempito di mercurio puro, è posto in una posizione verticale, il mercurio talvolta non ricade nel punto corrispondente alla pressione atmosferica, ma rimane sospeso nel tubo, in modo da riempirlo completamente. La pressione, in questo caso, è negativa, in questa parte del mercurio che sta al di sopra del livello normale della colonna barometrica.

Nei corpi solidi le tensioni possono divenire molto grandi.

Riassumendo nel nostro diagramma termodinamico, la pressione della sostanza è indicata dall'inclinazione della curva di entropia costante, ed è contata positivamente quando l'energia diminuisce, mentre il volume aumenta.

La sezione della superficie formata da un piano verticale, parallelo al meridiano è una curva che rappresenta le relazioni tra l'energia e l'entropia a volume costante. In questa curva, la temperatura, che è uguale al rapporto secondo il quale l'energia aumenta, all'aumentare dell'entropia, è rappresentato dalla tangente dell'inclinazione della curva.

Poiché la temperatura, contata dallo zero assoluto, è una quantità positiva, la curva a volume costante deve essere tale che l'entropia e l'energia aumentino sempre insieme.

Per determinare la pressione e la temperatura del corpo in uno stato assegnato, bisogna tracciare un piano tangente al punto corrispondente della superficie. La normale a questo piano, tracciata dall'origine, incontrerà il piano orizzontale posto ad una unità di distanza dall'origine, in un punto le cui coordinate rappresentano la pressione e la temperatura, con la pressione rappresentata dalla coordinata verso ovest, e la temperatura dalla coordinata verso nord.

La pressione e la temperatura sono pure rappresentate dalla direzione di questa normale, e se, in due punti qualunque della superficie, le direzioni delle normali ai piani tangenti sono parallele, allora la pressione e la temperatura sono le stesse nei due stati del corpo corrispondenti a questi due punti.

Se vogliamo tracciare su un modello che realizza la superficie, una serie di linee di uguale pressione, dobbiamo porre questo modello al sole, ruotandolo in modo che i raggi del sole siano paralleli al piano del volume e dell'energia; questi raggi formano allora con la linea dei volumi, un angolo la cui tangente è proporzionale alla pressione. Di conseguenza, se tracciamo sulla superficie, il confine tra ombra e luce, la pressione in tutti i punti di questa linea sarà la stessa.

Analogamente, se poniamo il modello in modo che i raggi del sole siano paralleli ai piani di entropia ed energia, il confine tra ombra e luce sarà la linea di uguale temperatura, temperatura proporzionale alla tangente dell'angolo che i raggi del sole formano con l'asse dell'entropia.

Possiamo pure tracciare sul modello due serie di linee; linee di uguale pressione, che il professor Gibbs ha chiamato *isopiezometriche*<sup>2</sup> e linee di uguale temperatura o *isoterme*.

Oltre a queste linee, possiamo tracciare i tre sistemi di sezioni piane parallele agli assi coordinati, le linee isometriche, o di uguale volume, le isoentropiche o di uguale entropia (che abbiamo chiamato con Rankine, linee adiabatiche) e le linee isoenergetiche o di uguale energia.

Il reticolo formato da questi cinque sistemi di linee fornisce una rappresentazione completa della relazione tra le cinque grandezze, volume, entropia, energia, pressione e temperatura, per tutti gli stati del corpo.

Non è per niente necessario supporre che il corpo sia omogeneo nella sua composizione chimica, o nel suo stato fisico. Tutto quanto è necessario ammettere, è che tutte le parti del corpo siano alla stessa pressione, e alla stessa temperatura.

Mediante questo tipo di rappresentazione, il professor Gibbs ha risolto parecchi problemi importanti relativi alle relazioni termodinamiche tra due parti di un corpo in due stati fisici diversi, ma alla stessa pressione e temperatura.

Possa un corpo esistere in due stati, alla stessa temperatura e alla stessa pressione. Vogliamo sapere se questo corpo tende da solo a passare da uno di questi stati all'altro.

Poniamo il corpo in un cilindro, sotto un pistone, interamente circondato da un mezzo ad una temperatura e pressione date, e supponiamo l'estensione di tale mezzo assai grande perché la sua pressione e temperatura non siano sensibilmente alterate dai cambiamenti di volume del corpo, o dal calore che questo corpo cederà o assorbirà.

I due stati fisici da confrontare sono rappresentati da due punti sulla superficie del modello, e poiché la pressione e la temperatura sono le stesse, i piani tangenti in questi punti coincidono o sono paralleli.

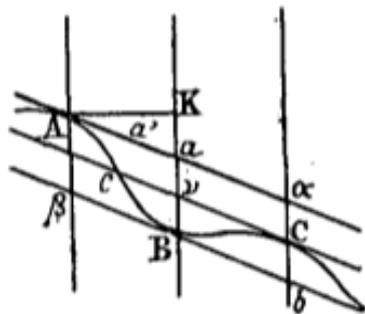


FIGURA 12.0.3.

fig. 29.

La superficie che rappresenta le proprietà termiche del mezzo si deve supporre costruita su una scala proporzionale all'estensione di questo mezzo. E siccome ammettiamo che la sua massa è molto grande, la scala

<sup>2</sup>o linee *isobare*.

della superficie sarà così grande che potremo trattare la porzione della superficie di cui dovremo tener conto come piana. Poiché la pressione e la temperatura del mezzo sono le stesse di quelle del corpo allo stato considerato, questa superficie piana sarà parallela al piano tangente nel punto della superficie del modello che rappresenta lo stato considerato.

Siano  $A, B, C$  tre punti del modello per i quali i piani tangenti sono paralleli, misurando l'energia dall'alto in basso.

Sia  $Aa\alpha$  il piano tangente in  $A$  e consideriamo questo piano come parte del modello rappresentante il mezzo esterno, essendo questo modello posto in modo che il volume, l'entropia e l'energia del mezzo siano misurati in un verso opposto a quello del modello corrispondente al corpo considerato.

Supponiamo ora che questo corpo passi dallo stato  $A$  allo stato  $B$ , passando per la serie di stati rappresentati dai punti sull'isoterma che raggruppa i punti estremi  $A$  e  $B$ .

Poiché il corpo e il mezzo sono sempre alla stessa temperatura, l'entropia persa dall'uno è uguale all'entropia guadagnata dall'altro.

Durante il passaggio del corpo dallo stato  $A$  allo stato  $B$ , lo stato del mezzo esterno è sempre rappresentato dall'intersezione del piano tangente con la verticale tracciata dal punto che rappresenta lo stato intermedio del corpo, poiché lo stesso movimento orizzontale che rappresenta un aumento di volume o di entropia del corpo, rappresenta una uguale diminuzione del volume o dell'entropia del mezzo.

Quindi, quando lo stato del corpo è rappresentato dal punto  $B$ , quello del mezzo esterno sarà rappresentato dal punto  $a$ , intersezione della verticale tracciata da  $B$ , con il piano tangente passante per  $A$ .

Essendo l'energia del corpo misurata nel verso  $aB$ , e quella del mezzo nel verso  $Ba$ , se si traccia una orizzontale  $AK$ , la lunghezza  $KB$  rappresenterà l'incremento di energia della sostanza, e la lunghezza  $Ka$ , la perdita di energia del mezzo esterno.

La linea  $Ba$ , cioè l'altezza verticale del piano tangente al di sopra del punto  $B$ , rappresenta l'incremento in energia dell'intero sistema, comprendente il corpo e il mezzo che lo circonda, nel passaggio dallo stato  $A$  allo stato  $B$ . Ma l'energia del sistema non può essere aumentata, se non compiendo lavoro sul sistema.

Se il sistema può, autonomamente, passare da uno stato ad un altro, il lavoro necessario per produrre il cambiamento corrispondente di configurazione deve essere preso dall'energia del sistema, e l'energia deve di conseguenza diminuire.

Di conseguenza, il fatto che nel caso reale l'energia aumenta, mostra che il passaggio dallo stato  $A$  a quello  $B$ , in presenza di un mezzo a temperatura e pressione costanti, non può effettuarsi senza un lavoro da parte di qualche agente esterno al sistema.

Il corpo non può quindi passare spontaneamente dallo stato  $A$  a quello  $B$ , se  $B$  si trova al di sotto del piano che interseca la superficie in  $A$ .

Abbiamo supposto che il corpo passi da  $A$  a  $B$ , in modo che la sua temperatura sia sempre uguale a quella del mezzo esterno. In questo caso l'entropia del sistema rimane costante.

Se, tuttavia, la trasmissione di calore tra i due corpi avviene senza che essi si trovino alla stessa temperatura, l'entropia del sistema aumenterà, e se, nella figura l'incremento di entropia del corpo è rappresentato dalla proiezione orizzontale di  $AB$ , la diminuzione di entropia del mezzo esterno sarà rappresentata da una quantità più piccola, come la proiezione orizzontale di  $Aa'$ . Ne risulta che  $a'$  sarà a sinistra di  $a$ , e di conseguenza più alto. L'aumento di entropia del sistema sarà quindi rappresentato dalla proiezione orizzontale di  $aa'$ .

Poiché la temperatura è una grandezza positiva, l'incremento di entropia, per un volume dato, implica un incremento di energia. Di conseguenza l'aumento di energia è maggiore quando l'entropia aumenta che quando tale grandezza rimane costante.

Non vi è quindi alcun mezzo per far passare il corpo dallo stato  $A$  allo stato  $B$ , senza un incremento di energia, che implica un lavoro compiuto da un agente esterno.

Se quindi il piano tangente in  $A$  è dappertutto al di sopra della superficie termodinamica, lo stato rappresentato dal punto  $A$  è stabile e il corpo non può passare da solo a un altro stato fintanto che rimane esposto alle stesse influenze esterne di pressione e temperatura.

Sarà così se la superficie cambia la sua convessità verso il basso; ma se la superficie, nel punto  $B$ , è concava in tutte le direzioni, o concava in una direzione, e convessa in un'altra, sarà possibile tracciare su questa superficie una linea passante per il punto considerato e posta interamente al di sopra del piano tangente tracciato da questo punto. Questa linea rappresenterà una serie di stati per i quali il corpo può passare autonomamente, senza l'intervento di agenti esterni.

In questo caso, il punto di contatto rappresenta uno stato del corpo che, se è fisicamente realizzabile per un istante, è instabile e non può essere permanente.

Vi è, tuttavia, un terzo caso, nel quale la superficie essendo convessa, come nel punto  $C$ , e una linea tracciata sulla superficie dal punto di contatto si trovano al di sotto del piano tangente, taglierà tuttavia la superficie in  $c$ , se il piano tangente è sufficientemente prolungato. Allora il punto  $A$  è necessariamente al di sopra del piano tangente.

In questo caso, il corpo non può passare dallo stato  $A$  allo stato  $C$  attraverso una qualsiasi serie continua di stati di equilibrio, cioè una serie reversibile; poiché una linea qualunque tracciata sulla superficie da  $C$  ad  $A$

inizia con il passare sotto il piano tangente. Ma se una massa del corpo allo stato  $A$ , piccola a piacere, si trova in contatto fisico con il resto del corpo allo stato  $C$ , alcune sue parti molto piccole passeranno dallo stato  $C$  allo stato  $A$  senza passare per gli stati intermedi.

L'energia liberata da questa trasformazione aumenterà la velocità successiva della trasformazione, di modo che il fenomeno sarà di natura esplosiva.

È un fenomeno di questo tipo che si produce quando un liquido, che non è a contatto con il suo vapore, è scaldato al di sopra del suo punto di ebollizione; è la stessa cosa quando un liquido è raffreddato al di sotto del suo punto di congelamento, o quando la soluzione di un sale o di un gas è soprassaturo.

Nel primo caso, il contatto della più piccola quantità di vapore produrrà una evaporazione per esplosione; nel secondo caso, il contatto del ghiaccio produrrà un congelamento improvviso; nel terzo caso, un cristallo di sale produrrà una brusca cristallizzazione e nel quarto, una qualunque bolla di un gas produrrà un'improvvisa effervescenza.

Quando il piano tangente interseca la superficie in due o più punti, ed è al di sopra della superficie nelle parti restanti, porzioni del corpo, negli stati rappresentati dai punti di intersezione, possono esistere in equilibrio in presenza gli uni degli altri, e il corpo può passare liberamente da uno stato all'altro senza preferenza di verso.

Lo stato del corpo quando una parte è in un certo stato fisico, e la seconda parte in un altro stato, è rappresentata da un punto della linea retta congiungente i centri di gravità di due masse uguali rispettivamente alle masse del corpo nei due stati e poste nei punti del modello rappresentante questi due stati.

Di conseguenza, oltre alla superficie già considerata, che possiamo chiamare *superficie iniziale*, e che rappresenta le proprietà del corpo supposto omogeneo, vi è una superficie secondaria delimitata dalle linee che congiungono i due punti di contatto di uno stesso piano tangente. Questa superficie secondaria rappresenta le proprietà del corpo quando una parte è in un certo stato, e l'altra in uno stato diverso.

Per tracciare questa superficie secondaria, bisogna far avvolgere il piano doppiamente tangente sulla superficie, che esso incontrerà sempre nei due punti detti *coppia nodale*.

Questi due punti di contatto tracciano così due curve tali che a un punto dell'una corrisponde un punto dell'altra. Queste due curve sono dette in geometria curve *nodali*.

Poiché la superficie secondaria è generata da una linea che si muove in modo da unire sempre due punti corrispondenti di contatto, è una superficie sviluppabile, involuppo del piano tangente.

Per realizzare materialmente questa superficie, basta spargere uno strato di grasso su una lastra di vetro, e fare scorrere questa lastra, senza scivolare, sul modello, toccandolo sempre in almeno due punti.

Nei punti di contatto, parte del grasso sul vetro si fisserà sul modello, e lascerà di conseguenza delle tracce sul modello, delle curve nodali, e sul vetro, delle curve piane corrispondenti.

Se ora si riporta sulla carta la curva tracciata sul vetro, e se si ritaglia la carta lungo questa curva, si potrà curvare la carta così ritagliata e applicarla sul modello in modo che i bordi si applichino sulle due curve nodali, e si realizzerà in tale maniera la superficie derivata che rappresenta lo stato del corpo quando una parte si trova in un certo stato fisico, e l'altra parte in uno stato differente.

Vi è una posizione del piano tangente nella quale questo piano incontra la superficie iniziale in tre punti. Questi punti rappresentano gli stati solido, liquido e gassoso del corpo quando la temperatura e la pressione sono tali che i tre stati possono coesistere in equilibrio.

Il triangolo piano avente questi punti per vertici rappresenta tutte le combinazioni possibili di questi tre stati. Per esempio se vi sono  $S$  grammi allo stato solido,  $L$  grammi allo stato liquido, e  $V$  grammi allo stato di vapore, questa condizione del corpo sarà rappresentata da un punto del triangolo che sarà il centro di gravità delle masse  $S, L, V$  poste ai vertici corrispondenti.

A partire da questa posizione limite, il piano tangente può scorrere sulla superficie in tre direzioni diverse, ma sempre avendo due punti di contatto con essa. Si ottengono così tre strati della superficie derivata, la prima collegata allo stato solido e allo stato liquido, la seconda allo stato solido e gassoso e la terza allo stato gassoso e solido. Queste tre superfici sviluppabili costituiscono con il triangolo piano  $SLV$ , ciò che il professor Gibbs chiama la *superficie dell'energia dissipata*.

Di queste tre strati, il primo e il terzo, cioè quelli che collegano lo stato solido con gli stati liquidi e gassosi non sono stati studiati sperimentalmente se non a poca distanza dal triangolo  $SLV$ , ma lo strato che collega lo stato liquido a quello gassoso è stato completamente studiato.

Le esperienze di Cagniard de la Tour, e le determinazioni numeriche di Andrews mostrano che le curve tracciate dai due punti di contatto del piano doppiamente tangente si riuniscono in un punto che rappresenta ciò che Andrews chiama lo *stato critico*. In questo punto, i due punti di contatto del piano tangente si confondono e se il piano continua a scorrere sulla superficie la toccherà solo in un punto.

Se la superficie iniziale forma una falda continua al di sotto della superficie dell'energia dissipata, essa non può essere convessa in tutti i punti. Sia  $AD$  la linea passante per due punti di contatto corrispondenti del piano doppiamente tangente, e  $ABCD$ , la sezione della superficie formata con un piano verticale passante per  $AD$ . È chiaro che la curva  $ABCD$ , deve, da qualche parte, divenire concava.

Ma un punto della superficie iniziale posto su una parte concava rappresenta uno stato instabile del corpo. Una parte della superficie iniziale, deve quindi, se è continua, rappresentare stati essenzialmente instabili. Se

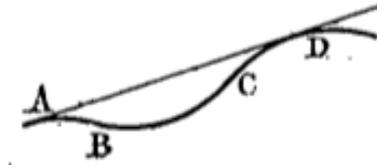


FIGURA 12.0.4.

Fig. 30

quindi la superficie è continua, vi sarà una regione che rappresenta stati instabili, poiché la superficie sarà in questi punti, in parte o totalmente concava. Questa regione è limitata e perciò è detta in geometria la curva di *inflessione*. Al di là di questa curva, la superficie è convessa ma il piano tangente interseca sempre la superficie ad una distanza più o meno grande dal suo contatto con la superficie. Ma quando si arriva alla curva nodale, allora il piano diviene doppiamente tangente. Al di là, il piano tangente è posto interamente al di sopra della superficie, e lo stato corrispondente del corpo è stabile.

La regione compresa tra la curva di inflessione e la curva nodale rappresenta gli stati del corpo stabili, quando il corpo è omogeneo, ma soggetto a un brusco cambiamento, se è a contatto con una parte che si trova in un altro stato.

Ogni sezione verticale per due punti di contatto corrispondenti è attraversata dalla curva di inflessione nei punti di inflessione  $B$  e  $C$  ma la corda  $AD$  della curva nodale, e la corda  $BC$  della curva di inflessione, devono fondersi al punto critico. Ne risulta, che in questo punto, la curva di inflessione, e i due rami della curva nodale si fondono e hanno una tangente comune. Questo punto è detto in geometria il punto *tacnodale*<sup>3</sup>.

<sup>3</sup>Devo questo nome alla cortesia del Professor Cayley. Autore

LINEE TERMICHE SULLA SUPERFICIE TERMODINAMICA

SURFACE THERMODYNAMIQUE.

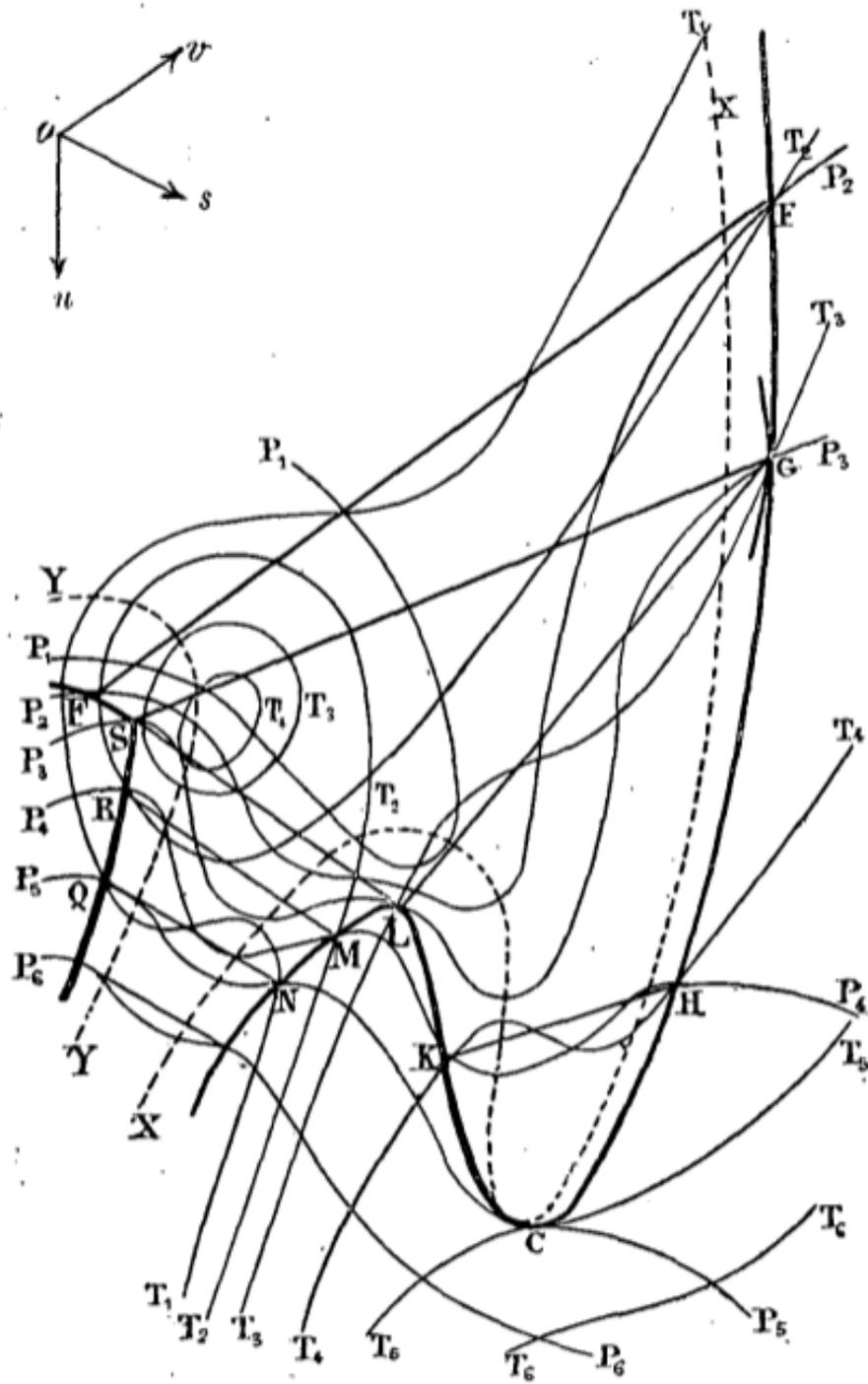


Fig. 31

Nella figura 31

|             |  |
|-------------|--|
| $O$         | origine  |
| $Ov$        | asse dei volumi  |
| $Os$        | asse delle entropie  |
| $Ou$        | asse delle energie   |
| $P_1...P_6$ | Linee <i>isobare</i> o di uguale pressione (tra queste linee $P_1$ rappresenta una pressione negativa; in altre parole, una tensione che può esistere nei solidi e nei liquidi)          |
| $T_1...T_6$ | <i>Isoterme</i> , o linee di uguale temperatura. (Le curve $T^3$ e $T^4$ hanno un ramo a forma di anello chiuso)   |
| $FGHC$      | Alla destra di questa linea il corpo è gassoso e assolutamente stabile. A sinistra di $FG$ , può condensarsi allo stato solido, e a sinistra di $GHC$ può condensarsi allo stato liquido |
| $CKLMN$     | Al di sotto di questa linea, il corpo è liquido e assolutamente stabile. A destra di $LKC$ , può evaporare; a destra di $LMN$ può solidificarsi.   |
| $QRSE$      | Alla sinistra di questa linea il corpo è solido, e assolutamente stabile. Alla sinistra di $SRQ$ può liquefarsi, e al di sopra di $SE$ può evaporare.                                    |
| $C$         | $C$ è il punto critico dello stato solido e dello stato gassoso, al di sotto di questo punto, non vi è discontinuità di stato. $C$ è il punto tacnodale.                                 |

Le curve  $FG$ ,  $GHCKL$ ,  $LMN$ ,  $QRS$ ,  $SE$  sono rami della curva nodale. Le curve  $XCX$  e  $VV$  sono rami della curva di inflessione. Al di sotto di questa curva il corpo è assolutamente instabile. Tra questa curva e la curva nodale, il corpo è stabile, ma a condizione di essere omogeneo.

Il triangolo piano  $SLG$  rappresenta questo stato di pressione e temperatura invariabili, tale che due di questi stati sono in equilibrio:

- $SG$  e  $EF$  tra gli stati solido e gassoso,
- $GL$  e  $KH$  tra gli stati liquido e gassoso,
- $SG$ ,  $RM$ ,  $QN$ , tra gli stati solidi e liquidi.

La superficie di energia dissipata comprende il triangolo piano  $SLG$ , e le tre superfici sviluppabili le cui generatrici sono le linee sopra menzionate. Questa superficie è al di sopra della superficie termodinamica iniziale, e la tocca lungo la curva nodale.

## ESPANSIONE DEI GAS SENZA LAVORO ESTERNO

Supponiamo che un fluido sia obbligato a passare per una piccola apertura o per uno o più tubi stretti, o attraverso un tampone poroso, di modo che il lavoro compiuto dalla pressione sia interamente speso per superare la resistenza del fluido, il quale, dopo aver attraversato il tampone, possieda solo una velocità molto piccola. Supponiamo così che questo fluido non possa perdere o guadagnare calore, e che nessun suono o altre vibrazioni possano sfuggire dall'apparecchiatura, a parte quelle con energia trascurabile rispetto a quella corrispondente a un significativo cambiamento di temperatura del fluido.

Supporremo infine che il movimento sia continuo, cioè che, in ogni secondo, la stessa quantità di fluido passi per l'apparecchiatura.

Siano  $P$  e  $V$  la pressione e il volume dell'unità di massa passante per la sezione  $A$ , prima del tampone. Siano  $p$  e  $v$  le quantità corrispondenti passanti per la sezione  $B$ , posta dopo il tampone. Il lavoro compiuto durante il passaggio dell'unità di massa del fluido per la sezione  $A$  è uguale a  $PV$ , e il lavoro compiuto per passare dalla sezione  $B$  è uguale a  $pv$ . La quantità di lavoro prevista sul fluido per attraversare il tampone è quindi uguale a

$$PV - pv$$

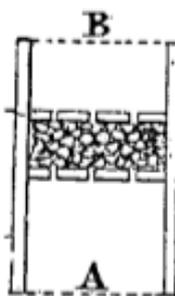


FIGURA 13.0.1. fig. 32

Di conseguenza, se  $U$  è l'energia dell'unità di massa del fluido, quando passa per la sezione  $A$ , e  $u$  l'energia dell'unità di massa che esce dalla sezione  $B$ , si ha

$$u - U = PV - pv$$

o

$$(13.0.1) \quad U + PV = u + pv$$

Vale a dire che la somma dell'energia intrinseca e del prodotto del volume per la pressione non è cambiata dopo il passaggio attraverso il tampone poroso, purché nessuna quantità di calore sia stata assorbita o ceduta verso l'esterno.

L'energia intrinseca è rappresentata sul diagramma dalla superficie compresa tra l'adiabatica  $A\alpha$ , la verticale  $Aa$ , e la linea di volume 0,  $abv$ , e il prodotto  $PV$  è rappresentato dal rettangolo  $ApOa$ . Perciò, la superficie limitata  $\alpha ApOv$ , (le due linee  $A\alpha$  e  $Ov$  intese prolungate fino alla loro intersezione) rappresenta la quantità che resta costante nel passaggio del fluido per il tampone. Ne risulta che, nella figura, la superficie  $apqR$  è uguale alla superficie compresa tra  $BR$  e le due adiabatiche  $R\alpha$  e  $B\beta$ .

Andiamo ora a cercare le relazioni che esistono tra le diverse proprietà del fluido, al fine di determinare l'innalzamento di temperatura corrispondente a un passaggio per il tampone, quando la pressione passa da  $P$  a  $p$ , e supponendo che  $P$  non sia molto maggiore di  $p$ .

Sia  $AC$  una linea isoterma passante per  $A$ , e intersecante  $qB$  in  $C$ , e supponiamo che il passaggio del fluido dallo stato rappresentato da  $A$  allo stato rappresentato da  $B$  si effettui lungo l'isoterma  $AC$ , e sia accompagnato da un aumento di volume da  $C$  a  $B$ . Più la distanza  $AB$  sarà piccola, più sarà piccola la differenza tra le trasformazioni per le quali il fluido può passare dallo stato  $A$  a quello  $B$ .

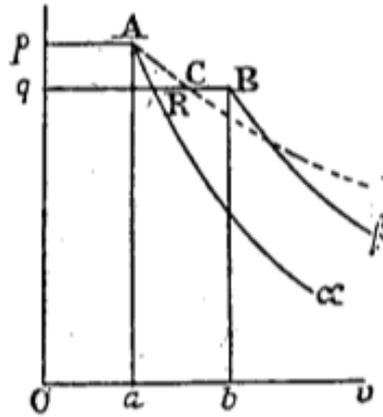


FIGURA 13.0.2.

fig. 33.

Passando da  $A$  a  $C$ , alla temperatura costante  $\theta$ , la pressione diminuisce da  $P$  a  $p$ . Il calore assorbito durante questa operazione, è uguale, dalla prima relazione termodinamica, a

$$(P - p) V \theta \alpha$$

dove  $\alpha$  è la dilatazione dell'unità di volume, a pressione costante, per grado di temperatura.

Passando da  $C$  a  $B$ , il fluido si dilata a pressione costante e la sua temperatura si innalza da  $\theta$  a  $\theta + \tau$ .

Il calore necessario per produrre questo aumento di temperatura è uguale a

$$K_p \tau$$

dove  $K_p$  rappresenta il calore specifico del fluido a pressione costante.

La quantità totale di calore assorbito dal fluido durante il passaggio da  $A$  a  $B$  è di conseguenza uguale a

$$(P - p) V \theta \alpha + K_p \tau$$

È l'area della superficie compresa tra  $AB$  e le due adiabatiche  $A\alpha$ ,  $B\beta$ .

Ma questa area è uguale all'area  $ApqB$ , o a

$$(P - p) V$$

Abbiamo quindi la relazione:

$$(13.0.2) \quad K_p = (P - p) V (1 - \theta \alpha)$$

dove  $K_p$  indica il calore specifico dell'unità di massa, a pressione costante, espresso in misura dinamica,

$\tau$  l'innalzamento della temperatura dopo il passaggio attraverso il tampone,

$P - p$  la piccola differenza di pressione su ogni lato del tampone

$V$  il volume dell'unità di massa (quando  $P - p$  è talmente grande da produrre un grande cambiamento di volume, questa quantità deve essere trattata in modo diverso)

$\theta$  la temperatura assoluta sulla scala dinamica

$\alpha$  la dilatazione dell'unità di volume a pressione costante, per grado di temperatura.

Vi sono due casi nei quali si può utilizzare l'osservazione dell'innalzamento (o abbassamento) di temperatura per determinare grandezze di rilevante importanza scientifica

### 1° - Determinazione dell'equivalente meccanico del calore

Il primo caso è quello in cui il fluido è un liquido, come l'acqua o il mercurio, il cui volume è molto poco modificato sia dalla pressione, sia dalla temperatura. In questo caso,  $V$  varierà così poco che l'effetto della sua variazione può essere considerato solo come una correzione necessaria per i calcoli di grande precisione. La dilatazione  $\alpha$  è pure molto piccola, di modo che il prodotto  $\theta \alpha$ , sebbene non possa essere assolutamente trascurato, può essere valutato con sufficiente esattezza senza che sia necessario conoscere troppo esattamente il valore assoluto di  $\theta$ .

Se supponiamo che la pressione è quella idrostatica di un fluido ad un'altezza uguale ad  $H$  da un lato del tampone, e ad  $h$  dall'altro lato, allora si ha

$$(P - p) = (H - h) \rho g$$

dove  $\rho$  è la densità e  $g$  il valore numerico della gravità. Ma si ha

$$V \rho = 1$$

di modo che l'equazione 13.0.2 diviene

$$K_p \tau = g(H - h)(1 - \theta \alpha)$$

equazione che ci permette di determinare  $K_p$  quando conosciamo  $\tau$ , cioè l'innalzamento di temperatura,  $H - h$ , la differenza di livello del liquido,  $\alpha$  il suo coefficiente di dilatazione per il calore, e  $\theta$  la temperatura assoluta in gradi dello stesso termometro impiegato per determinare  $\tau$ .

La quantità  $K_p$  è il calore specifico a pressione costante, cioè la quantità di calore che innalzerebbe la temperatura dell'unità di massa del fluido di 4 gradi sul termometro. La si suppone qui espressa in misure dinamiche.

Se il calore specifico deve essere espresso in misure riferite alla gravitazione, per esempio in chilogrammi, bisogna dividere per  $g$  l'intensità della gravità.

Se il calore specifico deve essere espresso in funzione del calore specifico di un corpo dato, come, per esempio, dell'acqua alla sua massima densità, bisogna dividere per  $g$ , il calore specifico di questo corpo.

Abbiamo già mostrato come si può, attraverso un'esperienza diretta, confrontare il calore specifico di un corpo qualunque con quello dell'acqua. Se il calore specifico, espresso in questo modo, è indicato da  $C_p$  mentre  $K_p$  è la stessa quantità espressa in misura dinamica, l'equivalente termico dell'unità dinamica è allora

$$E = \frac{K_p}{C_p}$$

La quantità  $E$  è detta l'equivalente meccanico del calore di Joule, perché Joule fu il primo a determinare il suo valore con un metodo esatto. La si può definire come il calore specifico in misura dinamica, dell'acqua alla sua massima densità.

Essa è uguale a  $425 \text{ kgm}^1$  per chilogrammi d'acqua. Cambiando la massa unitaria, si modifica nello stesso tempo, nella medesima proporzione dell'unità di lavoro, di modo che  $E$  resta sempre espresso dallo stesso numero. Si può esprimere il risultato di Joule dicendo che il lavoro compiuto da una quantità qualunque di acqua in caduta da  $425 \text{ m}$  a Parigi è sufficiente ad innalzare di un grado centigrado questa stessa massa di acqua. Per rendere la definizione indipendente dal valore della gravità in un luogo particolare, è sufficiente calcolare la velocità di un corpo che cade da  $425 \text{ m}$  a Parigi. L'energia, corrispondente a questa velocità, di una massa d'acqua qualunque, basterà, convertita in calore, ad innalzare di un grado centigrado la temperatura di questa massa d'acqua.

Basta, per ottenere il valore di  $J$  con questo metodo, superare difficoltà considerevoli, anche nell'impiego del mercurio, per il quale una pressione di  $14 \text{ m}$  corrisponde a un aumento di temperatura di  $1^\circ \text{ C}$ .

## 2° - Valutazione della temperatura alla scala termodinamica

L'applicazione più importante del metodo esposto sopra consiste nello stabilire la temperatura  $\theta$ , che, alla scala termodinamica, corrisponde alla lettura  $t$ , registrata da un termometro qualunque, per esempio un termometro centigrado.

La sostanza impiegata è l'aria, o un altro gas qualsiasi, che soddisfa approssimativamente le leggi dei gas, espresse dalla relazione

$$vp = v_0 p_0 (1 + \alpha_0 t)$$

dove  $v_0, p_0$  sono il volume e la pressione allo zero del termometro, e  $\alpha_0$  la dilatazione volumica per grado di temperatura, a questa temperatura.

La dilatazione in volume  $\alpha$  alla temperatura  $t$ , è di conseguenza

$$\alpha = \frac{\alpha_0}{1 + \alpha_0 t}$$

di modo che l'espressione di  $K_p \tau$  diviene

$$K_p \tau = v_0 p_0 \frac{P - p}{p} (1 + \alpha_0 t - \alpha_0 \theta)$$

Questa formula è strettamente vera solo per una piccola variazione di pressione. Quando, come nell'esperienza di Joule e Thomson,  $P$  è uguale a molte volte  $p$ , bisogna misurare l'effetto della diminuzione graduale di pressione con l'aiuto del metodo descritto nel capitolo XIV, metodo applicabile in questo caso poiché la variazione di temperatura è piccola. Il risultato è che bisogna sostituire  $\frac{P-p}{p}$  con il  $\log \frac{P}{p}$ , in logaritmi neperiani o con  $2.3026 \log \frac{P}{p}$  in logaritmi comuni. Di conseguenza abbiamo la relazione:

$$\theta = t + \frac{1}{\alpha_0} - \frac{K_p \tau}{\alpha_0 v_0 p_0} \cdot \frac{0.4343}{\log P - \log p}$$

<sup>1</sup>Il valore indicato da Joule è di 772 piedi libbre, a Manchester, per libbra d'acqua, essendo la temperatura misurata in gradi Fahrenheit. Questa corrisponde esattamente a  $423.55 \text{ kg}$ . Sul continente, si è adottato per semplificare  $425 \text{ kg}$ . - Traduttore

relazione che dà la temperatura  $\theta$  della graduazione termodinamica corrispondente alla lettura  $t$ , di un termometro comune, essendo i gradi della suddivisione termodinamica uguali a quelli del termometro all'incirca alla temperatura dell'esperienza.

Nel caso della maggior parte dei gas sperimentati da Joule e Thomson, si produceva un debole raffreddamento al passaggio attraverso il tampone. In altre parole  $\tau$  era negativo e la temperatura assoluta era di conseguenza più alta di quella indicata dal termometro a gas. Il rapporto di dilatazione del gas tra due temperature date, era quindi maggiore del rapporto tra queste temperature sulla scala termodinamica. L'effetto di raffreddamento era molto più importante con l'anidride carbonica che con l'ossigeno, l'azoto o l'aria come si poteva prevedere dalle esperienze di Regnault; poiché queste esperienze hanno mostrato che la dilatazione dell'anidride carbonica è maggiore di quella dell'aria. Si trova così per questo gas, che l'effetto di raffreddamento è minore a un'alta temperatura, e questo mostra che, quanto più la temperatura è alta, tanto più la legge di dilatazione dei gas si avvicina alla legge di proporzionalità con la temperatura assoluta misurata sulla scala termodinamica.

Il solo gas che si discostò dalla regola fu l'idrogeno, nel quale si osservò un debole riscaldamento dopo il passaggio attraverso il tampone.

Il risultato dell'esperienza di Joule e Thomson è stato di mostrare che la temperatura del ghiaccio fondente è di  $273^{\circ}7$  sulla scala termodinamica, essendo il valore del grado quello ottenuto dividendo in 100 parti uguali l'intervallo compreso tra questa temperatura e quella del vapore dell'acqua bollente, a pressione normale.

Lo zero assoluto sulla scala termodinamica è di conseguenza  $-273^{\circ}7$  centigradi, o  $-460^{\circ}66$  Fahrenheit.

Si vede che nei gas che si avvicinano maggiormente a un gas perfetto, l'effetto di raffreddamento dovuto all'espansione è quasi esattamente bilanciato dall'effetto di riscaldamento dovuto al lavoro compiuto dall'espansione, quando questo lavoro è completamente speso per generare calore nel gas. Questo risultato era già stato ottenuto, sebbene con un metodo meno preciso, da Joule, il quale mostrò che l'energia intrinseca di un gas è la stessa alla stessa temperatura, qualunque sia il volume occupato dal gas.

Per verificarlo compresse dell'aria in un recipiente fino a una pressione di circa 22 atmosfere, e fece il vuoto in un altro recipiente. I due recipienti furono allora messi in comunicazione mediante un tubo fornito di un rubinetto e il tutto immerso in acqua. Dopo che l'acqua fu ben agitata per un tempo sufficiente, la sua temperatura fu misurata mediante un termometro molto sensibile. Si aprì allora il rubinetto con una chiave opportuna, e l'aria del recipiente pieno poté espandersi in quello vuoto, in modo da ristabilire l'equilibrio di pressione tra i due.

Infine l'acqua fu di nuovo agitata, e la sua temperatura misurata con cura.

In seguito ad un grande numero di esperienze di questo tipo ed evitando accuratamente tutte le cause di errore, Joule fu portato a trarre questa conclusione *che non si produce alcun cambiamento di temperatura quando l'aria si dilata in modo da non compiere alcun lavoro meccanico*.

Questa conclusione non è del tutto esatta come risulta dalle esperienze più minuziose fatte in seguito da Joule e W. Thomson, poiché vi è un certo effetto di raffreddamento. Questo effetto, tuttavia, è molto piccolo, nel caso di gas continui, e diminuisce ancora, quando per l'aumento di temperatura, o la diminuzione della pressione, i gas si avvicinano maggiormente alla condizione del gas perfetto.

Possiamo ora dire, come risultato di queste esperienze, che la quantità di calore assorbita da un gas nella sua espansione a una temperatura costante rappresenta quasi, sebbene non completamente, l'equivalente termico del lavoro meccanico che sarebbe stato compiuto dal gas durante la sua espansione. Infatti sappiamo che nel caso dell'aria, il calore assorbito è un poco maggiore, e nell'idrogeno un poco più piccolo di questa quantità.

È questa una proprietà molto importante dei gas. Se invertiamo l'operazione, troviamo che il calore sviluppato comprimendo l'aria a una temperatura costante è l'equivalente termico del lavoro compiuto esercitando la compressione.

Non è una affermazione evidente di per se stessa. Infatti non è esatta per i corpi che non sono allo stato gassoso, e anche i gas più imperfetti, se ne discostano. Di conseguenza non si può guardare come legittimo il procedimento di calcolo dell'equivalente dinamico del calore adottato da Mayer, fondandosi su questa legge, in un periodo durante il quale la sua esattezza non era ancora stata verificata sperimentalmente<sup>2</sup>.

<sup>2</sup>Maxwell allude alla controversia relativa al valore comparativo dell'opera di Joule e Mayer. Cf. Tait, Lectures sur le sciences.

## DETERMINAZIONE DELLE ALTEZZE CON IL BAROMETRO

Il barometro è uno strumento per mezzo del quale si può misurare la pressione dell'aria in un luogo particolare. Nel barometro a mercurio, che è lo strumento nella sua forma più appropriata, la pressione dell'aria sulla superficie libera del mercurio nel bulbo è uguale alla pressione esercitata da una colonna di mercurio la cui altezza sarà uguale alla differenza tra il livello del mercurio nel bulbo e nel tubo.

La pressione dell'aria è sovente espressa in funzione dell'altezza di questa colonna. Così si parla di una pressione di 760 *mm* o di 30 pollici di mercurio.

Per esprimere una pressione in misure assolute, bisogna considerare la forza che si esercita sull'unità di superficie. A questo scopo, è necessario calcolare il peso di una colonna di mercurio di altezza data, e avente una base uguale all'unità di superficie.

Se  $h$  è l'altezza della colonna, ne risulta che, poiché la sua sezione è unitaria, il suo volume è espresso da  $h$ .

Per valutare la massa di mercurio contenuta in questo volume, bisogna moltiplicare il volume per la densità del mercurio. Se  $\rho$  è questa densità, la massa della colonna è uguale a  $\rho h$ . La pressione di cui cerchiamo il valore, è la forza con la quale questa massa è attratta verso la terra. Se  $g$  è la forza di attrazione terrestre sull'unità di massa, la forza esercitata sulla colonna di mercurio di altezza  $h$  è data dall'espressione

$$g\rho h$$

dove  $h$  è l'altezza della colonna,  $\rho$  la densità del mercurio, e  $g$  l'intensità della gravità nel punto di osservazione. La densità del mercurio diminuisce quando la temperatura aumenta ed è consueto ridurre tutte le pressioni misurate in questo modo, all'altezza di una colonna di mercurio alla temperatura del ghiaccio fondente.

Se due barometri, nello stesso posto, sono mantenuti a temperature diverse, le altezze barometriche stanno nella proporzione dei volumi di mercurio alle due temperature.

L'intensità della gravità varia in diversi luoghi; essa è minore all'equatore che ai poli, e minore in vetta a una montagna che al livello del mare. È prassi ricondurre le altezze barometriche osservate, all'altezza di una colonna di mercurio che alla temperatura del ghiaccio fondente, e al livello del mare, alla latitudine di 45°, esercita la stessa pressione.

Se non vi fossero né venti né maree, e se il mare e l'aria fossero perfettamente calmi, in tutte le regioni comprese tra due località, la pressione dell'aria alla superficie del mare dovrà essere la stessa in queste due località: la superficie del mare è dappertutto normale alla forza della gravità, e se la pressione sulla superficie fosse differente in due luoghi, l'acqua scorrerà forzatamente dal luogo di pressione maggiore a quello di pressione minore, fino al raggiungimento dell'equilibrio.

Così, quando, con un tempo calmo, si osserva che il barometro che sta a diverse altezze in ogni luogo di osservazione, bisogna concludere che la gravità è maggiore nel luogo in cui il barometro è più in basso.

Vediamo ora come si può trovare la profondità al di sotto del livello del mare, con l'aiuto di un barometro introdotto in una campana di immersione.

Siano  $D$  la profondità della superficie dell'acqua nella campana, a un livello inferiore della superficie del mare, e  $p$  la pressione atmosferica sulla superficie del mare. La pressione dell'aria nella campana deve di conseguenza superare quella dell'aria alla superficie del mare, di una quantità uguale alla pressione dovuta a una colonna di acqua di altezza  $D$ ; e se  $\sigma$  è la densità dell'acqua del mare, questa pressione è uguale a  $g\sigma D$ .

Osserviamo quindi l'altezza del barometro alla superficie del mare, e supponiamo che nella campana, l'altezza barometrica sia più alta di una quantità pari a  $h$ . La pressione addizionale rivelata da questo incremento dell'altezza del barometro è uguale a  $g\rho h$ , dove  $\rho$  è la densità del mercurio. Da ciò si deduce

$$g\sigma D = g\rho h$$

cioè

$$D = \frac{\rho}{\sigma} h = S h$$

o

$$S = \frac{\rho}{\sigma} = \frac{\text{densità del mercurio}}{\text{densità dell'acqua}} = \text{peso specifico del mercurio}$$

La profondità al di sotto della superficie dell'acqua è quindi uguale al prodotto dell'innalzamento barometrico moltiplicato per il peso specifico del mercurio. Se l'acqua è salata, bisogna dividere questo risultato per il peso specifico dell'acqua salata nel luogo di osservazione.

Il calcolo delle profondità sotto l'acqua è, con l'aiuto di questo metodo reso relativamente facile perché la densità dell'acqua non è molto diversa a differenti profondità. È solo a grandi profondità che il risultato sarebbe significativamente modificato dall'effetto della compressione dell'acqua.

Se la densità dell'aria fosse così uniforme come quella dell'acqua, la misura delle altezze nell'atmosfera sarebbe pure facilitata. Per esempio, se la densità dell'aria fosse uguale a  $\sigma$  a tutte le pressioni, si potrebbe, trascurando la variazione della gravità con l'altezza, calcolare come segue l'altezza  $H$  dell'atmosfera. Siano  $h$  l'altezza del barometro, e  $\rho$  la densità del mercurio; la pressione indicata dal barometro è

$$p = g\rho h$$

Se  $H$  è l'altezza di una atmosfera di densità  $\sigma$ , la pressione esercitata da questa atmosfera è uguale a

$$p = g\sigma H$$

da cui si ricava

$$H = h \frac{\rho}{\sigma}$$

Tale sarebbe l'altezza dell'atmosfera al di sopra del punto di osservazione, basata sulla *falsa* supposizione che la sua densità è, a tutte le altezze, la stessa del luogo di osservazione. Si indica generalmente questa altezza fittizia con il nome di *altezza dell'atmosfera supposta di densità uniforme*, o più brevemente e tecnicamente, con il nome di *altezza dell'atmosfera omogenea*.

Vediamo un poco ciò che questa altezza, che non ha nulla in comune con l'altezza reale dell'atmosfera, può rappresentare. Dall'equazione

$$p = g\sigma H$$

si deduce

$$H = \frac{pv}{g}$$

se si rammenta che  $\sigma$ , la densità dell'aria, è l'inverso del volume dell'unità di massa.

Così l'altezza  $H$  è semplicemente uguale al prodotto  $pv$  espresso in unità derivate dalla gravità invece di essere espressa in unità assolute.

Ma, in virtù della legge di Mariotte, il prodotto della pressione per il volume è costante se la temperatura rimane costante, e in virtù della legge di Gay-Lussac, questo prodotto è proporzionale alla temperatura assoluta. Per l'aria secca alla temperatura del ghiaccio fondente, essendo  $g$  uguale a 9.81 si ha

$$H = \frac{pv}{g} = 9079 \text{ metri}$$

o circa otto chilometri.

È ben noto che M. Glaisher ha raggiunto, in pallone, l'altezza di oltre undici chilometri. Il pallone a questa altezza era però sostenuto dall'aria, e sebbene l'aria, a questa grande altezza, fosse tre volte meno densa che alla superficie della terra, la respirazione era ancora possibile. È quindi certo che l'atmosfera si estende al di là dell'altezza  $H$ , dedotta da questa falsa supposizione della densità uniforme.

Ma benché la densità dell'atmosfera, non sia per nulla uniforme in tutta la sua estensione in altezza, tuttavia se non consideriamo che uno strato molto piccolo, per esempio la milionesima parte di  $H$ , cioè, circa otto millimetri, o poco meno di un centimetro, la densità varierà solo della milionesima parte del suo valore dalla base alla parte superiore di questo strato, di modo che potremo supporre che la pressione alla base supera quella alla sommità esattamente di  $1/1.000.000$

Applichiamo ora questo metodo alla determinazione dell'altezza di una montagna con il procedimento teorico seguente, troppo laborioso per essere raccomandato, se ciò non fosse per spiegare il metodo pratico.

Supporremo di iniziare le operazioni in vetta alla montagna, e che oltre al nostro barometro, disponiamo di un termometro per determinare la temperatura del mercurio, e un altro per determinare quella dell'aria. Siamo pure muniti di un igrometro, per determinare la quantità di vapore dell'acqua contenuta nell'aria, di modo che con il termometro e l'igrometro, possiamo calcolare  $H$ , altezza dell'atmosfera omogenea, in ogni zona di osservazione.

In vetta alla montagna quindi, osserviamo l'altezza  $p$  del barometro.

Scendiamo poi finché il mercurio si innalza di  $1/1.000.000$  della sua altezza. L'altezza barometrica a questa prima stazione è quindi uguale a

$$p_1 = (1,000.001) p$$

La distanza verticale discesa è di  $1/1.000.000$  di  $H$ , altezza dell'atmosfera omogenea alla temperatura osservata al primo stadio di discesa. Siccome è impossibile misurare le pressioni, etc., a  $1/1.000.000$  del loro valore, è senza importanza che  $H$  sia esattamente in vetta alla montagna o un centimetro più in basso.

Scendiamo ora ancora un poco più in basso, in modo che la pressione aumenti della stessa milionesima parte, cosicché se  $p_2$  è la nuova pressione si ha

$$p_2 = (1,000.001) p_1$$

e si è discesi di una milionesima parte di  $H_2$ , altezza dell'atmosfera omogenea alla seconda stazione.

Se continuammo così  $n$  volte, fino a raggiungere alla fine i piedi della montagna, e se  $p_n$  è la pressione in questo punto, avremo

$$\begin{aligned} p_n &= (1,000.001) p_{n-1} \\ &= (1,000.001)^2 p_{n-2} \\ \dots &\dots \dots \dots \dots \dots \dots \\ &= (1,000.001)^n p \end{aligned}$$

e l'altezza totale sarà

$$h = \frac{H_1 + H_2 + \dots + H_n}{1,000.000}$$

Ammettendo che la temperatura e lo stato igrometrico restino invariati in tutti i punti, dalla sommità ai piedi della montagna, si ha

$$H_1 = H_2 = \dots = H_n = H$$

e di conseguenza

$$h = \frac{nH}{1,000.000}$$

Se conosciamo il numero  $n$  delle stazioni, l'altezza della montagna può essere determinata in questo modo. Ma è facile trovare  $n$  senza dover procedere alla laboriosa operazione che consisterebbe nel discendere centimetro per centimetro, essendo  $p_n$  uguale alla pressione  $P$  ai piedi della montagna, si ha

$$P = (1,000.001)^n p$$

Prendendo i logaritmi dei due membri dell'equazione, si ottiene

$$\log P = n \log (1,000.001) + \log p$$

da cui si ricava

$$n = \frac{\log P - \log p}{\log (1000.001)}$$

ma

$$\log 1.000.001 = 0.000\ 000\ 434\ 294\ 2648$$

Sostituendo questo valore nell'espressione che dà  $h$ , si ottiene

$$h = \frac{H}{0,434294} \log \frac{P}{p}$$

o ancora

$$h = 2,302585 H \log \frac{P}{p}$$

dove i logaritmi sono logaritmi decimali.

Per l'aria secca, alla temperatura del ghiaccio fondente,  $H$  è uguale a  $7990^m$ ; da ciò si ricava

$$h = \log \frac{P}{p} \times [18397 \times 46.74 \times \theta]$$

essendo  $h$  l'altezza in metri, per una temperatura  $\theta$  sulla scala centigrada.

Per valutazioni approssimate, si può ammettere che l'altezza è data dalla differenza dei logaritmi delle altezze barometriche moltiplicata per 18000.

## PROPAGAZIONE DELLE ONDE PER VIBRAZIONI LONGITUDINALI

Il metodo che esporremo, impiegato nelle ricerche relative alla propagazione delle onde è dovuto al professor Rankine. Esso implica solamente principi e operazioni elementari, ma conduce a risultati che sono stati sinora ottenuti attraverso calcoli di alta matematica.

Le onde particolari alle quali si applica questo metodo sono quelle dovute al movimento del fluido parallelamente alla direzione rettilinea lungo la quale l'onda si propaga. Considereremo solo le onde che si propagano con velocità costante, e la cui forma non venga modificata da questo movimento di propagazione.

In altre parole, se osserviamo ciò che avviene nel fluido in un punto dato, quando l'onda vi giunge, e se, improvvisamente, ci spostiamo a una certa distanza, in avanti nella direzione di propagazione, osserveremo allora, dopo un certo tempo, l'esatto riprodursi nello stesso ordine dell'onda, nel nuovo punto di osservazione. Se ci spostiamo con la velocità dell'onda, non osserveremo alcun cambiamento nell'aspetto mostrato dal fluido. Tali sono le caratteristiche di un'onda di tipo stazionario.

Considereremo dapprima la quantità di fluido che passa nell'unità di tempo, per l'unità di superficie di una sezione piana che supporremo fissata e perpendicolare alla direzione del moto.

Sia  $u$ , la velocità di questo moto che supponiamo uniforme; nell'unità di tempo una porzione del fluido di lunghezza  $u$ , passa per una sezione piana qualunque perpendicolare alla direzione del moto. Di conseguenza il volume che passa per l'unità di superficie è rappresentato da  $u$

Sia ora  $Q$  la massa di questo volume di fluido, e sia  $v$  il volume dell'unità di massa. Il volume totale è allora  $Qv$ , ed è uguale a  $u$ , secondo quanto abbiamo detto.

Se la sezione considerata, invece di essere fissa, si muove in avanti con una velocità  $U$ , la quantità che passerà per questa sezione non dipenderà dalla velocità assoluta  $u$ , del fluido, ma dalla velocità relativa  $u - U$ , e se  $Q$  rappresenta la quantità di fluido che passa attraverso la sezione mobile, *da destra a sinistra*, si avrà

$$(15.0.1) \quad Qv = U - u$$

Immaginiamo ora un piano che si sposta da sinistra a destra con la velocità  $U$ , e supponiamo che  $U$  sia la velocità di propagazione dell'onda.

Nonostante il piano si sposti, il valore di  $u$  e di tutte le altre quantità dipendenti dell'onda, restano le stesse per tutti i punti del piano  $A$ . Se  $u_1$  è la velocità assoluta del fluido in  $A$ ,  $v_1$  il volume dell'unità di massa, e  $p_1$  la pressione, tutte queste quantità saranno costanti e si avrà

$$(15.0.2) \quad Q_1 v_1 = U - u_1$$

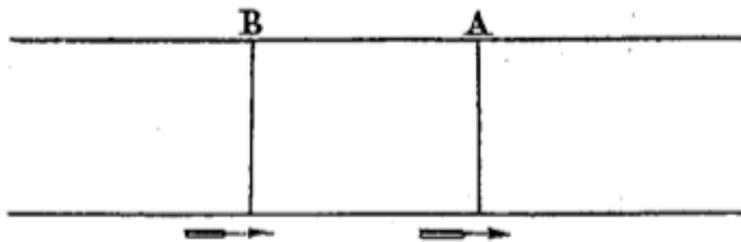


Figure 34

Se  $B$  è un'altra sezione avente la stessa velocità, e se  $Q_2, u_2, v_2, p_2$  sono i valori corrispondenti, si avrà

$$(15.0.3) \quad Q_2 v_2 = U - u_2$$

La distanza tra le sezioni  $B$  e  $A$  resta invariata, per l'uguaglianza tra le velocità. Pertanto la quantità di fluido compreso tra queste due sezioni rimane costante, e la densità del fluido nei punti corrispondenti non varia, poichè queste sezioni si spostano con l'onda.

Da ciò segue che la quantità di materia che penetra nello spazio compreso tra  $A$  e  $B$ , deve essere uguale alla quantità che ne esce, cioè si ha

$$(15.0.4) \quad Q_1 = Q_2 = Q$$

Ne segue quindi

$$(15.0.5) \quad \left. \begin{aligned} u_1 &= U - Qv_1 \\ u_2 &= U - Qv_2 \end{aligned} \right\}$$

Così, quando conosciamo  $U$  e  $Q$ , e il volume dell'unità di massa, possiamo dedurne  $u_1$  e  $u_2$ .

Consideriamo ora le forze che agiscono sulla porzione di fluido compreso tra  $A$  e  $B$ . Se  $p_1$  è la pressione in  $A$  e  $p_2$  la pressione in  $B$ , la forza risultante di queste pressioni, e tendente ad aumentare il moto da sinistra a destra, è uguale a

$$p_2 - p_1$$

Tale è, durante l'unità di tempo, il valore del momento dovuto alle pressioni esterne che agiscono sulla parte di fluido compreso tra le sezioni  $A$  e  $B$ .

Bisogna ricordare che, sebbene i punti corrispondenti del fluido situati in questo intervallo si muovono sempre nello stesso modo, la materia contenuta tra  $A$  e  $B$  si rinnova continuamente, con una quantità  $Q$  entrante in  $A$  e una uguale quantità  $Q$  uscente da  $B$ .

Ma la quantità  $Q$  che entra in  $A$  a una velocità  $u_1$ , e di conseguenza un momento  $Qu_1$ , e quella che esce da  $B$  ha una velocità  $u_2$  e un momento  $Qu_2$ .

Di conseguenza, il momento del fluido entrante è superiore a quello del fluido uscente di una quantità uguale a

$$Q(u_1 - u_2)$$

Il solo caso che possa determinare questa differenza di momento non potrebbe che essere la differenza di azione delle pressioni  $p_1$  e  $p_2$ , poiché le azioni reciproche tra le molecole (*parts*) della sostanza non possono cambiare il momento totale. Quindi, abbiamo:

$$p_1 - p_2 = Q(u_1 - u_2)$$

Sostituendo  $u_1$  e  $u_2$  con i loro valori desunti dalle equazioni 15.0.5, si ha

$$(15.0.6) \quad p_1 - p_2 = Q^2(v_2 - v_1)$$

da cui

$$(15.0.7) \quad p_1 + Q^2v_1 = p_2 + Q^2v_2$$

Ora, la sola condizione relativa alla posizione del piano  $B$  è la sua invariabilità nella distanza dalla sezione  $A$ : qualunque sia tale distanza, l'equazione sopra è applicabile.

Così la quantità  $p + Q^2v$  deve rimanere costante nell'insieme dei cambiamenti dovuti al passaggio dell'onda. Rappresentando questa quantità con  $P$ , si ha

$$(15.0.8) \quad p = P - Q^2v$$

cioè la pressione è uguale a una costante  $P$ , diminuita di una quantità proporzionale al volume  $v$ .

Alcuni dei corpi conosciuti non soddisfano esattamente questa relazione tra la pressione e il volume. In tutti i corpi, una diminuzione di volume, è, in realtà, accompagnata da un aumento della pressione, ma questo aumento non è mai strettamente proporzionale alla diminuzione di volume. Appena la diminuzione di volume diviene considerevole, la pressione comincia ad aumentare in un rapporto maggiore alla diminuzione di volume.

Ma se consideriamo solo piccoli cambiamenti di volume e pressione, possiamo impiegare la nostra precedente definizione di elasticità e cioè il rapporto tra l'aumento di pressione e la compressione del volume. Chiamando allora  $E$  l'elasticità, l'equazione 15.0.6 ci dà:

$$(15.0.9) \quad E = v \frac{p_2 - p_1}{v_1 - v} = vQ^2$$

dove  $v$  è il volume dell'unità di massa. siccome  $v_1$  e  $v_2$  sono volumi quasi uguali, possiamo prendere l'uno o l'altro come valore di  $v$ . Inoltre, essendo  $v$  il volume dell'unità di massa nei punti in cui il fluido non è modificato dall'onda, e in cui di conseguenza si ha  $u = 0$ , ne deriva

$$(15.0.10) \quad U = Qv$$

e quindi

$$(15.0.11) \quad U^2 = Q^2v^2 = Ev$$

e ciò mostra che il quadrato della velocità di propagazione di un'onda longitudinale, in un fluido qualunque, è uguale al prodotto dell'elasticità per il volume dell'unità di massa.

Calcolando l'elasticità, bisogna tener conto delle condizioni nelle quali si produce la compressione del fluido. Se, come nel caso delle onde sonore, questa compressione è improvvisa, di modo che il calore sviluppato non può disperdersi, bisogna calcolare l'elasticità, supponendo che nessuna quantità di calore sia persa o guadagnata.

Nel caso dell'aria o di un gas qualunque, l'elasticità a temperatura costante è numericamente uguale alla pressione. Se indichiamo, come di consueto, con il simbolo  $\gamma$ , il rapporto del calore specifico a pressione costante con il calore specifico a volume costante, l'elasticità, nel caso in cui il calore non si può disperdere, è uguale a

$$(15.0.12) \quad E_s = \gamma p$$

Pertanto, se  $U$  è la velocità del suono, si ha

$$(15.0.13) \quad U^2 = \gamma p v$$

Sappiamo che quando la temperatura non cambia, il prodotto  $p v$  si mantiene costante. Quindi, la velocità del suono deve essere costante a una data temperatura, per qualunque pressione dell'aria.

Se  $H$  è l'altezza dell'atmosfera supposta omogenea, - cioè, l'altezza di una colonna d'aria della stessa densità di quella reale nel punto di osservazione e esercitante con il suo peso una pressione uguale alla pressione del luogo di osservazione, - se la sezione di questa colonna è uguale all'unità, e il suo volume, di conseguenza, sia uguale a  $H$ , - se infine  $m$  è la sua massa, si avrà

$$H = m v$$

Il peso di questa colonna di aria è uguale d'altronde a

$$p = m g$$

essendo  $g$  l'intensità della gravità.

Ne viene quindi:

$$p v = g H$$

e

$$U^2 = g \gamma H$$

Si può confrontare la velocità del suono con quella di un corpo che cade da una certa altezza soggetto alla gravità. Se  $V$  è la velocità di un corpo in caduta da un'altezza  $s$ , si ha

$$V^2 = 2 g s$$

Poniamo  $U = V$ , ne segue

$$S = \frac{1}{2} \gamma H$$

Alla temperatura del ghiaccio fondente,  $H$  è uguale a 7990<sup>m</sup>, se l'intensità della gravità è uguale a 9.81.

Alla stessa temperatura, la velocità del suono nell'aria è, dall'esperienza, di 332 m/s.

Il quadrato di questo numero è uguale a 110.254, mentre il quadrato della velocità dovuta alla metà dell'altezza dell'atmosfera è uguale a 78.381. Ora, essendo  $\gamma$  il rapporto tra questi due numeri, ne segue che  $\gamma$  è uguale a 1.408.

L'altezza dell'atmosfera omogenea è proporzionale alla temperatura contata dallo zero assoluto. Quindi, la velocità del suono è proporzionale alla radice quadrata della temperatura assoluta. In parecchi gas perfetti il valore di  $\gamma$  sembra essere quasi lo stesso di quello nell'aria. Da ciò, la velocità del suono in questi gas sta in un rapporto inverso con la radice quadrata del loro peso specifico confrontato a quello dell'aria.

Questi risultati sarebbero completamente esatti, per quanto grandi siano i cambiamenti di pressione e di densità al passaggio dell'onda sonora, purché il fluido sia tale che in tutti i suoi cambiamenti reali di pressione e di volume, la quantità

$$p + Q^2 v$$

rimanga costante, essendo  $Q$  la velocità di propagazione. In tutti i corpi, come abbiamo visto, possiamo, quando i valori di  $p$  e  $v$  sono molto vicini ai loro valori medi, ammettere un valore di  $Q$  che soddisferà approssimativamente questa condizione; ma nel caso di suoni molto violenti, o di altri disturbi considerevoli dell'aria, le variazioni di  $p$  e di  $v$  possono essere molto grandi purché questa approssimazione cessi di essere ammissibile. Per comprendere ciò che avviene in questo caso, bisogna ricordare che le variazioni di  $p$  e di  $v$  non sono tra loro proporzionali, poiché, in quasi tutti i corpi,  $p$  aumenta tanto più rapidamente per una diminuzione data di  $v$ , quanto più la pressione è maggiore.

Ne segue che la quantità  $Q$ , che rappresenta la massa del fluido attraversato dall'onda, sarà più grande nelle parti dell'onda dove la pressione è maggiore, rispetto a quelle dove la pressione è minore; cioè le parti condensate dell'onda viaggeranno più velocemente di quelle più rarefatte. Il risultato sarà che, se l'onda si compone in origine di una condensazione graduale, seguita da una rarefazione graduale, la condensazione diverrà più rapida e la rarefazione più lenta, con l'avanzare dell'onda nell'aria; è nello stesso modo, e per ragioni quasi simili, che le onde del mare, quando arrivano in acque poco profonde, assumono una inclinazione sempre più forte in avanti, e sempre più piccola all'indietro, fino a che alla fine si ricurvano e si infrangono sulla riva.

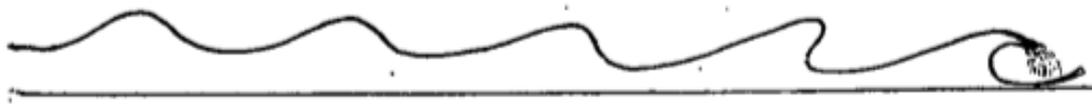


Fig. 35.

## L'IRRAGGIAMENTO

Abbiamo già richiamato l'attenzione su alcuni dei fenomeni di irraggiamento, e abbiamo mostrato che essi non sono di competenza, propriamente parlando, della scienza del calore, ma devono piuttosto essere studiati con il suono e la luce, come un ramo della grande scienza della radiazione.

Il fenomeno dell'irraggiamento consiste nella trasmissione dell'energia da un corpo ad un altro per propagazione attraverso il mezzo frapposto, di modo che il fluire dell'irraggiamento sia costante, dopo che l'energia ha lasciato il primo corpo, e prima che esso raggiunga il secondo, viaggiando attraverso il mezzo con una certa velocità, e lasciando il mezzo nelle stesse condizioni iniziali.

Abbiamo già esaminato un esempio di irraggiamento, trattando le onde sonore. In questo caso, l'energia trasmessa all'aria da un corpo vibrante si propaga nello spazio, e può infine mettere in movimento qualche altro corpo come la membrana del timpano. Durante la propagazione del suono, questa energia esiste nelle parti di aria che il suono attraversa, sotto forma di condensazione e rarefazione. L'energia corrispondente al suono nell'aria è distinta dall'energia calorica perché si propaga in una direzione definita, cosicché dopo un certo tempo questa energia ha abbandonato la zona d'aria considerata, e si trova in un altro punto. Ma il calore non abbandona mai un corpo caldo se non per passare in uno freddo. L'energia delle onde sonore o qualunque altra forma di energia che si propaga in modo da lasciare completamente una parte del mezzo per passare in un'altra, non si può quindi chiamare calore.

Tuttavia l'irraggiamento produce effetti termici; così non si può ben comprendere la scienza del calore senza studiare alcuni fenomeni dell'irraggiamento.

Quando la temperatura di un corpo raggiunge un livello molto elevato, questo corpo diviene visibile nell'oscurità, e si dice che brilla o che emette luce. La velocità di propagazione della luce emessa dal sole e dai corpi molto caldi è stata approssimativamente misurata, ed è compresa tra 290000 e 305900  $km/s$ , cioè la luce viaggia circa 900000 volte più veloce del suono nell'aria.

Il tempo necessario perché la luce passi da un punto a un altro nello spazio limitato di un laboratorio è estremamente breve, ed è solo con l'aiuto di metodi sperimentali sofisticati che si può misurare questo tempo. È certo che vi è un intervallo di tempo tra l'emissione della luce da parte di un corpo e la sua ricezione da parte di un altro, e che durante questo tempo l'energia trasmessa da un corpo all'altro è esistita in qualche forma nel mezzo interposto.

Le idee che affrontano la relazione della luce con la calorimetria variano a seconda che questi agenti vengono interpretati come sostanze o accidenti. In un certo periodo, la luce era considerata come una sostanza emessa dal corpo luminoso, sostanza che poteva divenire calda, come tutte le altre sostanze, se il corpo luminoso era caldo. Il calore era quindi considerato come un accidente della sostanza luce. Quando il progresso scientifico permise di misurare le quantità di calore tanto accuratamente quanto il peso di un gas, il calore, sotto il nome di calorico, fu classificato nella lista delle sostanze. Poi i progressi compiuti in modo indipendente nell'ottica, condussero a respingere la teoria corpuscolare della luce, e ad adottare la teoria ondulatoria, secondo la quale la luce consiste in un moto del mezzo già esistente. La teoria del calorico rimase, tuttavia, anche dopo l'abbandono della teoria corpuscolare, di modo che le nozioni di luce e calore sembrarono scambiarsi i significati.

Quando infine si riconobbe l'inesattezza della teoria del calorico, ciò fu la conseguenza di ragionamenti indipendenti da quelli utilizzati per la luce.

Dobbiamo *a priori*, di conseguenza, considerare a parte la natura dell'irraggiamento, sia della luce, sia del calore, e dobbiamo mostrare perché ciò che è detto calore raggianti è la stessa cosa di ciò che è detta luce, e spiegare che la differenza consiste solo nel modo in cui vengono percepiti. L'irraggiamento stesso che noi chiamiamo luce quando colpisce i nostri occhi, viene chiamato calore raggianti, quando lo percepiamo attraverso la sensazione di calore, o lo osserviamo per il suo effetto su un termometro.

In primo luogo, il calore raggianti ha come la luce la proprietà di propagarsi sempre in linea retta, attraverso un mezzo omogeneo qualunque. Non si propaga, di conseguenza, per diffusione, come nel caso del calore, quando questo passa da regioni calde ad altre fredde di un mezzo, qualunque sia la direzione determinata da questa condizione.

Il mezzo attraversato dal calore raggianti non si scalda, se è perfettamente diatermo, così come un mezzo perfettamente trasparente, attraversato dalla luce, non diventa luminoso. Ma se qualche impurità o difetto di trasparenza rende il mezzo visibile quando è attraversato dalla luce, questo stesso mezzo, attraversato dal calore raggianti, si scalderà e assorbirà calore.

Inoltre, il calore raggianti si riflette sulle superfici lucide con le stesse leggi della luce. Uno specchio concavo concentra i raggi del sole nel fuoco brillantemente illuminato.

Se questi raggi così concentrati cadono su un frammento di legna, essa si incendierà. Se i raggi luminosi sono concentrati da una lente convessa, si producono effetti analoghi, e ciò mostra che il calore raggianti è rifratto quando passa da un mezzo trasparente ad un altro di diversa natura.

Quando la luce è rifratta attraverso un prisma, in modo che la sua direzione si trova particolarmente deviata, essa si separa in una serie di tipi di luce che si distinguono facilmente per i loro colori.

Il calore raggianti rifratto da un prisma, si distribuisce in uno spazio angolare considerevole, e ciò mostra che esso consiste di raggi di diversi tipi. L'intensità luminosa di diversi raggi non è proporzionale al loro effetto calorico, poiché i raggi blu e verdi hanno un potere di riscaldamento molto piccolo, rispetto a quelli dell'estremo rosso.

Questi sono molto meno luminosi, e i raggi calorici si estendono ben al di là del rosso, in uno spazio assolutamente privo di luce.

Esistono, per separare i diversi tipi di luce, altri metodi a volte più comodi rispetto all'uso di un prisma. Molti corpi sono più trasparenti ad una specie di luce che ad altre; li si chiama di conseguenza mezzi colorati. Tali mezzi assorbono certi raggi e trasmettono gli altri. Se la luce trasmessa da uno strato di un mezzo colorato, passa poi attraverso un altro strato di un mezzo della stessa natura, la sua intensità avrà una riduzione minore che nel primo strato.

Il tipo di luce che è principalmente assorbita dal mezzo, è stata in effetti quasi interamente fermata da questo primo strato, e ciò che esso trasmette è ciò che può attraversare più facilmente il secondo strato.

Così uno strato molto sottile di una soluzione di bicromato di potassio sopprime tutta la parte dello spettro che si estende da metà del verde al violetto, ma rimane della luce formata da raggi rossi, arancio, gialli e una parte di raggi verdi, che è solo debolmente attenuata in intensità dal suo passaggio attraverso un altro strato della stessa soluzione.

Se il secondo strato è formato da una sostanza diversa, che assorbe la maggior parte dei raggi trasmessi dal primo, esso sopprimerà quasi tutta la luce, benché possa essere trasparente ai raggi che non sono assorbiti dal primo strato. Così una soluzione di solfato di rame assorbe quasi tutti i raggi trasmessi dal bicromato di potassio, a parte qualche raggio verde.

Melloni ha trovato che sostanze diverse assorbono specie diverse di raggi calorici e che il calore attenuato da uno schermo di una qualunque materia passerà attraverso uno schermo della stessa natura, in proporzione più grande dei raggi calorici non attenuati. Questi raggi attenuati saranno al contrario fermati da uno schermo di diversa natura in proporzione maggiore di quanto lo siano i raggi non attenuati.

Queste note permettono di mettere in evidenza la similitudine generale che esiste tra la luce e il calore raggianti. Dobbiamo ora ricercare i raggi che ci portano a vedere la luce come legata ad una specie particolare di moto nel mezzo attraverso il quale si propaga. Questi raggi derivano soprattutto dai fenomeni di interferenza della luce. Essi sono esposti più in dettaglio nei trattati di ottica, poiché è molto più facile osservare i fenomeni di interferenza con la vista che con un termometro. Saremo qui pertanto molto brevi.

Vi sono differenti modi di scomporre un raggio di luce proveniente da un piccolo corpo luminoso in due raggi che, dopo aver subito percorsi assai poco diversi cadono infine su uno schermo bianco. Là dove i due raggi luminosi si intersecano, si può osservare sullo schermo una serie di lunghe bande strette alternativamente più chiare e più scure dell'intensità media dell'illuminamento dello schermo nelle vicinanze. Quando si fa uso della luce bianca, queste bande hanno bordi colorati. Facendo ricorso a una luce monocromatica, come quella di una lampada ad alcool di vino il cui stoppino è stato imbevuto da una soluzione salina, si osserva un maggior numero di bande o frange, e una maggiore differenza nell'intensità luminosa tra le bande luminose e quelle scure. Se intercettiamo l'uno o l'altro dei raggi luminosi, l'intero sistema di bande scompare, e ciò mostra che queste sono dovute non a uno o all'altro raggio separatamente, ma al loro insieme.

Se ora fissiamo la nostra attenzione su una delle bande scure, e intercettiamo uno dei due raggi luminosi, osserveremo che questa banda, invece di divenire più scura, diviene in realtà più brillante; poi se ristabiliamo il raggio soppresso, essa ridiviene scura. È quindi possibile produrre oscurità aggiungendo due raggi luminosi. Se la luce è una sostanza, non può esserci un'altra sostanza che, aggiunta alla prima, possa produrre oscurità. Siamo quindi obbligati ad ammettere che la luce non è una sostanza.

Ma vi sono altri esempi che mostrano che l'associazione di due cose apparentemente simili diminuisce in realtà l'effetto totale? Sappiamo dalle esperienze fatte sugli strumenti musicali, che una combinazione di due suoni può produrre effetti meno intensi all'udito degli effetti prodotti dai suoni separati, e si può mostrare che questi fenomeni si producono, quando uno dei suoni è in anticipo sull'altro di una semi lunghezza d'onda. Qui, il reciproco annullamento dei suoni deriva dal fatto che un movimento dell'aria diretta verso l'orecchio è esattamente contrario a un altro movimento che si allontana dall'orecchio; se i due strumenti sono posti in modo che i movimenti che essi producono nell'aria, vicino all'orecchio, siano di uguale grandezza e in direzioni opposte, il risultato sarà l'assenza completa di movimento. Ma non vi è nulla di assurdo ad ammettere che un movimento sia l'esatto opposto di un altro, mentre la supposizione che una sostanza sia l'esatto opposto di un'altra sostanza è una assurdità, - supposizione che si incontra in alcuni aspetti della teoria dei due fluidi in

elettricità.

Si può visualizzare l'interferenza tra onde immergendo una forchetta a due denti nell'acqua o nel mercurio. Le onde che divergono dai due centri di vibrazione producono uno spostamento maggiore quando esse coincidono esattamente che quando una oltrepassa l'altra.

Ora si è trovato, misurando le posizioni delle bande illuminate e scure sullo schermo, che la differenza delle distanze percorse dai due raggi luminosi è, per le bande chiare, sempre un multiplo esatto di una certa distanza molto piccola, che chiameremo lunghezza d'onda, mentre per le bande scure, è intermedia tra due multipli di lunghezza d'onda, cioè  $\frac{1}{2}$ ,  $1\frac{1}{2}$ ,  $2\frac{1}{2}$  volte questa lunghezza.

Concluderemo quindi che, sebbene questo sia ciò che esiste o ha luogo in un certo punto di un raggio luminoso, allora, nello stesso istante, in un punto avanti di  $\frac{1}{2}$  lunghezza d'onda o di  $1\frac{1}{2}$  lunghezza d'onda, esiste o passa qualcosa di esattamente contrario di modo che seguendo un raggio, troviamo un'alternanza di condizioni che possiamo chiamare positive e negative.

Nella normale esposizione della teoria ondulatoria, queste condizioni sono considerate come movimenti, in senso opposto, del mezzo attraversato. Il carattere essenziale della teoria resterà lo stesso se supponiamo invece di un movimento di andata e ritorno, una qualunque altra sequenza di moti di direzioni opposte. Il professor Rankine ha suggerito rotazioni opposte delle molecole attorno al loro asse, e io ho suggerito forze magnetiche ed elettromotrici di direzioni opposte; ma l'adozione dell'una o dell'altra di queste ipotesi non cambierebbe in nulla il carattere essenziale della teoria ondulatoria.

Si è trovato che se un pila termoelettrica, molto sottile, viene sostituita allo schermo, e spostata in modo che si trovi talvolta in una banda chiara, talaltra in una banda scura, il galvanometro indica che la pila riceve più calore nelle bande chiare che nelle bande scure; quando uno dei due raggi è intercettato, il calore delle bande scure è aumentato. Da ciò segue che nei fenomeni di interferenza, gli effetti calorici obbediscono alle stesse leggi degli effetti luminosi.

Si è anche trovato che quando la sorgente di irraggiamento è un corpo caldo che non emette alcun raggio luminoso, si possono ancora constatare fenomeni di interferenza, e ciò mostra che due raggi di calore scuro possono interferire come due raggi di luce. Così, tutto ciò che è stato stabilito per le onde luminose è applicabile al calore raggianti, che consiste di conseguenza di una successione di onde.

Si dice anche, nel caso della luce, che dopo aver attraversato una lastra di tormalina tagliata parallelamente all'asse del cristallo, il raggio trasmesso non può attraversare una seconda lastra tagliata allo stesso modo, ma posta in modo che l'asse del secondo cristallo sia perpendicolare all'asse del primo; quando gli assi hanno un'altra posizione relativa, il raggio può attraversare il secondo cristallo. Tali raggi, le cui proprietà variano secondo l'orientazione della seconda lastra, sono detti raggi polarizzati. Vi sono molti modi di polarizzare un raggio di luce, ma i risultati sono sempre simili.

Questa proprietà della luce polarizzata mostra che il movimento che costituisce la luce, non può avvenire nella direzione del raggio, poiché non vi sarebbe alcuna differenza tra le diverse parti del raggio. Il moto deve essere trasversale alla direzione del raggio, di modo che possiamo considerare un raggio di luce come risultante di spostamenti perpendicolari alla direzione del raggio, e che presentano direzioni opposte ad ogni metà di lunghezza d'onda misurata lungo il raggio. Dopo che il Principal J. D. Forbes ha mostrato che un raggio di calore scuro può essere polarizzato, possiamo trarre la stessa conclusione riguardo al calore raggianti.

Vediamo ora quali conseguenze si possono dedurre dal fatto che ciò che chiamiamo irraggiamento, sia di calore che di luce, sia di raggi invisibili che agiscono su preparazioni chimiche, consiste di oscillazioni trasversali in un certo mezzo.

Una oscillazione trasversale è completamente definita quando si conosce:

- (1) La sua lunghezza d'onda, cioè la distanza tra due punti il cui spostamento è nella stessa fase
- (2) la sua ampiezza, o la più grande estensione nello spostamento
- (3) Il piano nel quale avviene lo spostamento
- (4) La velocità di propagazione attraverso il mezzo.

Quando conosciamo tutte le particolarità di una oscillazione, essa si trova completamente definita, e resta identica a se stessa finché uno di questi caratteri viene modificato.

Facendo passare un raggio comprendente un insieme qualunque di oscillazioni attraverso un prisma, possiamo dividerlo in raggi parziali, secondo le diverse lunghezze d'onda e scegliere per l'esame, i raggi di una lunghezza d'onda determinata. Tra questi, potremmo con una lastra di tormalina, isolare quelli il cui piano di polarizzazione è il piano principale della tormalina, ma ciò è inutile per il nostro scopo. Abbiamo così ottenuto raggi di una lunghezza d'onda determinata. La velocità di propagazione dipende solo dalla natura del raggio e dal mezzo, di modo che non possiamo modificarla arbitrariamente, e la fase cambia così rapidamente (parecchi miliardi di volte al secondo) che non si può osservarla direttamente. La sola quantità variabile è quindi l'ampiezza dello spostamento, o, in altre parole, l'intensità del raggio.

Ma si può provare l'azione del raggio in diversi modi.

Si può, se eccita il senso della vista, percepirla con gli occhi. Se impressiona composti chimici, si può osservare l'effetto che produce su tali composti. Si può ancora ricevere il raggio su una pila termoelettrica e

determinare il suo effetto calorico. Ma tutti questi effetti, essendo dovuti a una stessa causa, devono nascere e scomparire assieme. Un raggio di lunghezza d'onda stabilita, polarizzato in un piano determinato, non può essere l'insieme di parecchie cose diverse, come un raggio di luce, un raggio chimico, un raggio calorico. Questo deve essere una sola e stessa cosa, che possiede effetti luminosi, termici e chimici, e tutto ciò che aumenta uno di questi effetti deve aumentare pure gli altri.

Il motivo principale che fa sì che tutto ciò che si è scritto sull'argomento è impregnato della nozione che il calore è una cosa, e la luce una cosa differente, sembra dovuto al fatto che i mezzi per ottenere raggi di una lunghezza d'onda determinata sono complicati. Si è quindi portati a fare uso di raggi misti, nei quali gli effetti termici e luminosi sono presenti in differenti proporzioni; tutto ciò che altera la proporzione di diversi raggi elementari altera anche la proporzione degli effetti termici e luminosi, così come del resto anche il colore della luce composta viene modificato.

Abbiamo visto che l'esistenza dei raggi può essere constatata in diverse maniere, con preparazioni fotografiche, tramite l'occhio e il termometro. Non può sussistere tuttavia alcun dubbio, su ciò che dà la reale misura dell'energia trasmessa dal raggio. Questa energia è misurata dall'effetto calorico del raggio, quando esso è completamente assorbito da un corpo qualunque.

Quando la lunghezza d'onda è superiore a 812 milionesimi di millimetro, non si produce alcun effetto luminoso, sebbene l'effetto su questo termometro possa essere molto grande. Quando la lunghezza d'onda è uguale a 650 milionesimi di millimetro, il raggio è visibile sotto forma di luce rossa, e si osserva un effetto calorico considerevole. Ma quando la lunghezza d'onda è uguale a 500 milionesimi di millimetro, il raggio, che mostra un colore verde brillante, ha un effetto termico molto inferiore dei raggi scuri o rossi, ed è difficile ottenere effetti termici pronunciati con raggi di una più piccola lunghezza d'onda anche concentrata.

D'altro canto, l'effetto fotografico dell'irraggiamento sui sali di argento, che è molto piccolo con raggi rossi, e anche con raggi verdi, diviene più intenso al diminuire della lunghezza d'onda, fino a un raggio la cui lunghezza d'onda è uguale a 400; questi sono debolmente colorati in violetto e il loro effetto calorico è ancora più debole, ma il loro effetto fotografico è molto più intenso; e anche oltre lo spettro visibile, per lunghezze d'onda inferiori a 200 milionesimi di millimetro, corrispondenti a raggi del tutto invisibili, e senza apprezzabili effetti sul termometro, l'effetto fotografico può essere ancora constatato. Ciò mostra che né l'effetto luminoso, né l'effetto fotografico sono proporzionali all'energia dell'irraggiamento, quando si tratta di raggi di specie diverse. È probabile che quando l'irraggiamento produce un effetto fotografico, non vi sia una spesa di energia sul composto chimico, ma piuttosto venga impressa una vibrazione opportuna alle molecole, spostandole dalla posizione di equilibrio in modo quasi indifferente rispetto alla condizione di queste molecole derivante da reazioni chimiche precedenti, e consentendo loro di raggrupparsi secondo le loro affinità permanenti, in modo da formare composti stabili. Nei casi di questo tipo, l'effetto non è più una misura dinamica della causa così come l'effetto della caduta di un albero è una misura dell'energia del vento che lo sradica.

È vero che in molti casi, l'importanza dell'irraggiamento può essere misurata con estrema precisione per mezzo degli effetti chimici, anche quando questi effetti tendono a diminuire l'energia intrinseca del sistema. Ma valutando l'effetto calorico dell'irraggiamento interamente assorbito dal corpo che si scalda, otteniamo la reale misura dell'energia di irraggiamento. Si è riconosciuto che una superficie ricoperta di nero fumo, assorbe la quasi totalità dei raggi di tutti i tipi che riceve; anche le superfici di questo tipo hanno un grado di utilità elevato nello studio termico dell'irraggiamento.

Dobbiamo ora studiare le condizioni che determinano l'importanza e le particolarità dell'irraggiamento emesso da un corpo caldo. Dobbiamo ricordare che la temperatura è una proprietà dei corpi caldi, e non dell'irraggiamento, e che le particolarità come la lunghezza d'onda, ecc., appartengono all'irraggiamento, ma non al calore che lo produce, o che ne risulta.

## TEORIA DEGLI SCAMBI DI PRÉVOST

Quando un sistema di corpi a differenti temperature è lasciato a se stesso, il trasferimento di calore che si produce tende a rendere uguali le temperature. Il trasferimento di calore, d'altronde, avviene sempre da un corpo caldo a uno freddo, ed ha luogo per conduzione o irraggiamento.

Consideriamo un certo numero di corpi alla stessa temperatura, posti in una camera le cui mura sono pure mantenute a questa temperatura, e non lasciano passare calore per irraggiamento (supponiamo che le mura siano metalliche, per esempio). Nei corpi non si produrrà alcuna variazione di temperatura. Saranno in equilibrio termico tra loro, e con le mura della camera. È una conseguenza della definizione dell'uguaglianza di temperatura. Ora, se uno dei corpi fosse tolto dalla camera e posto in mezzo a corpi più freddi, vi sarebbe un trasferimento di calore dal corpo caldo ai corpi freddi; o se uno dei corpi freddi fosse introdotto nella camera, sarebbe immediatamente scaldato, grazie all'irraggiamento prodotto dai corpi caldi. Ma il corpo freddo non può agire direttamente sui corpi caldi posti a distanza, provocando l'emissione di raggi di calore, così come i muri della camera non hanno la capacità di impedire l'irraggiamento dei corpi caldi che stanno intorno. Concludiamo dunque con Prévost, che un corpo caldo emette sempre raggi di calore, anche quando non esiste alcun corpo freddo per riceverli, e che se la temperatura di un corpo non varia quando è in ambiente chiuso alla

stessa temperatura, è perché questo corpo riceve dall'ambiente, per irraggiamento, tanto calore quanto ne cede all'ambiente, ancora per irraggiamento.

Se questa è la vera spiegazione dell'equilibrio termico per irraggiamento, ne segue che se due corpi hanno la stessa temperatura, i raggi emessi dal primo e assorbiti dal secondo sono equivalenti ai raggi emessi dal secondo e assorbiti dal primo nello stesso tempo.

Più la temperatura di un corpo è elevata, più l'irraggiamento è considerevole, di modo che, quando le temperature dei corpi sono diverse, i corpi caldi emetteranno più calore raggianti di quanto ne ricevono dai corpi freddi e di conseguenza, i corpi caldi perderanno calore in favore dei corpi freddi, fino al raggiungimento dell'equilibrio termico. Ritourneremo su questo tema dell'irraggiamento a diverse temperature, quando avremo studiato le relazioni tra l'irraggiamento di corpi alla stessa temperatura.

Si è estesa l'applicazione della teoria degli scambi ai fenomeni del calore, mano a mano che questi fenomeni sono stati affrontati. Fourier ha considerato la legge dell'irraggiamento come dipendente dall'angolo che il raggio forma con la superficie, e Leslie ha studiato la sua relazione con la levigatura della superficie; ma è solo in un periodo recente, e grazie principalmente alle ricerche di B. Stewart, Kirchoff e della Provostaye che si è stabilito che la teoria degli scambi era applicabile, non solo alla quantità totale di irraggiamento, ma anche a ogni particolarità di questo irraggiamento.

Ponendo, per esempio, tra due corpi alla stessa temperatura, un apparecchio di natura analoga a quello che è stato già descritto per l'interferenza, in modo che i raggi di una lunghezza d'onda determinata, polarizzati in un piano stabilito, possano solo trasmettersi, la legge generale sull'equilibrio termico si trova ridotta a una legge su questa specie particolare di irraggiamento. Possiamo, di conseguenza, trasformarla nella legge seguente, meglio definita:

Quando due corpi sono alla stessa temperatura, l'irraggiamento del primo corpo è concorde con l'irraggiamento del secondo, non solo nel suo effetto totale, ma anche in intensità, lunghezza d'onda e piano di polarizzazione di ogni elemento dell'irraggiamento. Anche la legge che stabilisce l'importanza dell'irraggiamento deve essere vera, sia per l'intero irraggiamento che per ognuno dei suoi componenti, distinti per lunghezza d'onda e piano di polarizzazione.

Le conseguenze di queste due leggi, applicate a ogni specie di raggio considerato nei suoi effetti termici o luminosi sono così numerose e varie che non possiamo tentare di enumerarle tutte in questo libro. Ci limiteremo a un piccolo numero di esempi.

Quando un raggio cade su un corpo, parte del raggio è riflesso, parte penetra nel corpo. Quest'ultima parte può essere sia completamente assorbita dal corpo, sia parzialmente assorbita e parzialmente trasmessa.

Ora il nero fumo riflette a malapena i raggi che riceve e non ne trasmette alcuno; quasi tutto è assorbito.

L'argento lucido riflette quasi tutti i raggi, ne assorbe solo la quarantesima parte, e non ne trasmette alcuno.

Il salgemma riflette meno della dodicesima parte di ciò che riceve, non assorbe quasi nulla, e trasmette il 90%.

Queste tre sostanze, di conseguenza, possono essere rispettivamente prese come rappresentative di assorbimento, riflessione e trasmissione.

Supponiamo che queste proprietà siano state osservate, alla temperatura per esempio di 100°, e che le sostanze succitate siano poste in una stanza le cui pareti siano alla stessa temperatura.

La quantità di calore emessa dal nero fumo che è assorbita dalle altre due sostanze è molto piccola, come abbiamo visto, ma il nero fumo assorbe tutti i raggi emessi dall'argento o dal salgemma. Segue che l'irraggiamento di queste sostanze deve essere molto piccolo, cioè in modo più preciso:

*L'irraggiamento di una sostanza a una temperatura assegnata (o potere emissivo) sta all'irraggiamento del nero fumo, alla stessa temperatura, come la quantità totale di calore assorbita da questa sostanza alla detta temperatura sta alla quantità totale emessa.*

Da ciò segue che un corpo la cui superficie è in argento lucido, avrà un potere emissivo minore di un corpo la cui superficie è ricoperta di nero fumo. Più la superficie di una teiera sarà brillante, più a lungo essa manterrà il calore del tè; e se sulla superficie di una lastra metallica, vi sono parti lucide, altre ruvide e altre ancora annerite, quando la lastra sarà riscaldata al rosso, le parti annerite appariranno più brillanti, le parti ruvide saranno meno brillanti, e le parti lucide saranno le più scure. Si può constatare questo fenomeno quando il piombo fuso è portato al rosso. Quando una parte di impurità è tolta, la superficie lucida del metallo in fusione, sebbene in realtà più caldo delle impurità, è di un rosso meno brillante.

Un pezzo di vetro scaldato al rosso e tolto dal fuoco appare con un colore rosso debole, confrontato con un pezzo di ferro tolto dallo stesso fuoco, benché il vetro sia in realtà più caldo del ferro, ma non cede calore così rapidamente.

L'aria o qualunque altro gas trasparente, anche quando è alla temperatura che corrisponde, al bianco rosso dei corpi opachi, emette così poca luce che quella emessa può a mala pena essere osservata nell'oscurità, almeno quando la densità dell'aria scaldata non è troppo alta.

Ancora, quando un corpo, a una temperatura data, assorbe certi raggi e ne trasmette altri, emette a questa temperatura solo i raggi che assorbe. Il vapore di sodio ne fornisce un esempio significativo. Questa

sostanza, quando è scaldata, emette due raggi determinati, le cui lunghezze d'onda sono rispettivamente di  $0^{mm}, 000.590.53$  e  $0^{mm}, 000.589.89$ . Questi raggi sono luminosi e possono essere percepiti sotto forma di due linee brillanti, se si orienta uno spettroscopio su una fiamma contenente un composto di sodio qualunque.

Ora, se la luce emessa da un corpo solido portato ad una temperatura molto alta, come un pezzo di gesso, si osserva allo spettroscopio che le due linee brillanti sono sostituite da due linee scure, e ciò mostra che il vapore di sodio assorbe i raggi della stessa specie di quelli che emette.

Se si innalza la temperatura del vapore di sodio per esempio impiegando un becco di Bunsen, invece della lampada ad alcool, o se si abbassa la temperatura del gesso, fino a che diventi uguale a quella del vapore, le linee scure scompariranno, perché allora il vapore di sodio emette esattamente tanta luce quanta ne assorbe dal pezzo di gesso alla stessa temperatura. Se la fiamma di sodio è più calda del gesso, le linee brillanti riappariranno.

È un esempio del principio di Kirchoff che l'irraggiamento di ogni specie aumenta con la temperatura.

Descrivendo l'esperienza, abbiamo supposto che la luce emessa dal gesso attraversi la fiamma di sodio prima di raggiungere la fenditura dello spettroscopio. Se tuttavia la fiamma è interposta tra la lente e l'occhio o lo schermo sul quale lo spettro è proiettato, si possono vedere distintamente le linee scure, anche quando la temperatura della fiamma del sodio è più alta di quella del gesso. Nelle parti dello spettro che sono vicine alle linee in questione, la luce si compone ora della luce analizzata emessa dal gesso e della luce diretta, emessa dalla fiamma di sodio, mentre nella zona delle linee stesse la luce dello spettro del gesso è intercettata, e rimane solo la luce della fiamma di sodio, e ciò fa sì che le linee appaiano più scure del resto dello spettro.

Sarebbe uscire dai confini della presente opera tentare di affrontare il campo immenso di ricerca aperto alla scienza dall'applicazione dello spettroscopio allo studio dei diversi vapori incandescenti, studio che ha contribuito ad accrescere in grande misura le nostre conoscenze riguardo ai corpi celesti.

Se la densità di un mezzo, come il vapore di sodio, che assorbe ed emette raggi determinati è molto grande e se la temperatura è molto alta, la luce emessa avrà esattamente la stessa composizione di quella del nero fumo alla stessa temperatura; benché certe specie di raggi siano emesse molto più debolmente di altre, queste sono così poco assorbite che possono raggiungere la superficie, malgrado l'immensa profondità del punto di emissione, mentre i raggi così abbondantemente emessi, sono così rapidamente assorbiti che è solo nelle immediate vicinanze della superficie che possono sfuggire dal mezzo. Così la profondità e la densità di un gas incandescente tendono a dare ai raggi che esso emette il carattere di uno spettro continuo.

Quando la temperatura di un corpo si innalza gradualmente, non solo l'intensità di ogni specie di raggio aumenta, ma vi è emissione di nuovi raggi. I corpi a bassa temperatura emettono solo raggi di grande lunghezza d'onda. All'aumentare della temperatura, questi raggi divengono più intensi, ma nello stesso tempo si manifestano raggi di una più piccola lunghezza d'onda. Quando la temperatura è sufficientemente alta, una parte dei raggi sono luminosi e di un colore rosso, essendo rossi i raggi luminosi con la più grande lunghezza d'onda. A una temperatura ancora più elevata, appaiono altri raggi luminosi nello spettro, ma ogni innalzamento di temperatura fa aumentare l'intensità di tutti i raggi già presenti. Un corpo reso incandescente emette più raggi rossi di un corpo arroventato, e più raggi scuri di un corpo non luminoso.

Il valore termico totale dell'irraggiamento a una temperatura qualunque, dipende dal valore di ciascuna specie di raggio di cui si compone e non può essere verosimilmente una funzione semplice della temperatura. Tuttavia Dulong e Petit sono riusciti a trovare una formula che rende conto dei fatti osservati con una sufficiente esattezza. Questa formula è del tipo

$$R = ma\theta$$

dove  $R$  è la perdita totale di calore nell'unità di tempo per l'irraggiamento dell'unità di superficie del corpo alla temperatura  $\theta$ ,  $m$  una quantità costante dipendente solo dalla natura del corpo e dalla sua superficie, e  $a$  una quantità numerica, uguale a 1.0077 se  $\theta$  è misurato in gradi centigradi.

Se il corpo è posto in un contenitore privo d'aria, le cui pareti sono alla temperatura  $t$ , il calore emesso dalle pareti e assorbito dal corpo sarà uguale a

$$r = ma^t$$

di modo che la parte reale del calore sarà uguale a

$$R - r = ma\theta - ma^t$$

L'invariabilità della quantità di calore persa per irraggiamento tra le stesse superfici alla stessa temperatura serve come base per un metodo molto comodo di misura delle quantità di calore. Abbiamo menzionato questo metodo nel capitolo sulla calorimetria, sotto il nome di metodo del raffreddamento.

Il corpo da esaminare è scaldato, poi messo in un recipiente in rame a pareti sottili e la cui superficie esterna è annerita, o almeno, supposta nella stesso stato ruvido o liscio, per tutta la durata dell'esperienza. Questo recipiente è posto in un recipiente in rame più grande, in modo che non lo tocchi, e il recipiente esterno è posto nell'acqua mantenuta a temperatura costante. Si osserva ad intervalli di tempo la temperatura del corpo contenuto nel recipiente più piccolo, o meglio ancora, si annotano i momenti nei quali il termometro a contatto con il corpo indica un numero esatto di gradi. Si registra in questo modo la durata del raffreddamento per esempio da  $100^\circ$  a  $90^\circ$ , da  $90^\circ$  a  $80^\circ$ , mentre la temperatura del recipiente esterno rimane sempre costante.

Supponiamo che la durata del raffreddamento sia dapprima osservata quando il recipiente è riempito di acqua, poi quando viene introdotto qualche altro corpo. Il rapporto secondo il quale il calore sfugge per irraggiamento è lo stesso per la stessa temperatura, nelle due esperienze. La quantità di calore che si libera durante il raffreddamento da 100° a 90° per esempio, nelle due esperienze, è proporzionale alla durata del raffreddamento. Da cui segue che la capacità calorifica del recipiente e del suo contenuto nella prima esperienza sta alla sua capacità nella seconda esperienza come la durata del raffreddamento da 100° a 90° in una delle esperienze sta alla durata del raffreddamento da 100° a 90° nell'altra esperienza.

Il metodo del raffreddamento è molto comodo in certi casi, ma è necessario mantenere la temperatura dell'intero corpo nel recipiente interno la più uniforme possibile. Questo metodo può pertanto essere applicato solo ai liquidi, che possono essere agitati, o ai solidi la cui conducibilità è grande e che possono essere suddivisi in piccole parti e immersi in un liquido.

Si è visto che il metodo del raffreddamento è applicabile molto facilmente alla misura delle quantità di calore trasmesse per conduzione (vedere il capitolo sulla conduzione).

### EFFETTO DELL'IRRAGGIAMENTO SUI TERMOMETRI

A causa dell'irraggiamento che si propaga in tutte le direzioni attraverso l'atmosfera, è molto difficile determinare la reale temperatura dell'aria, in una qualunque località.

Se il termometro è esposto ai raggi solari, la temperatura osservata è naturalmente troppo elevata; ma se lo mettiamo all'ombra, essa può essere troppo bassa perché il termometro può emettere più calore di quello che riceve dal cielo limpido. Il sole, i muri delle case, le nubi, e le speciali disposizioni per sottrarre il termometro all'irraggiamento, possono tutte divenire fonte di errore, emettendo raggi assorbiti, in parte, dal bulbo del termometro, in una proporzione sconosciuta. Nei casi pratici comuni si possono diminuire fortemente gli effetti dell'irraggiamento con un bulbo in argento lucido, il cui assorbimento, come visto, è solo 1/40 di quello del nero fumo.

Un solo metodo, descritto dal Dr. Joule in una comunicazione alla *"Philosophical Society of Manchester, 26 novembre 1867"* sembra sfuggire a tutte le cause di errore. Il termometro è posto in un lungo tubo in rame, aperto alle due estremità, ma munito di un coperchio per bloccare l'estremità inferiore, coperchio che può essere messo o tolto senza subire l'influsso del calore della mano. Qualunque sia l'importanza dell'irraggiamento, esso si produce tra il termometro e l'interno del tubo, e se il termometro e il tubo sono alla stessa temperatura, l'irraggiamento non avrà alcuna influenza sul termometro. di conseguenza, se siamo sicuri che il tubo e l'aria in esso contenuta sono alla stessa temperatura dell'atmosfera, e se il termometro è in equilibrio termico, la lettura del termometro indicherà la reale temperatura dell'aria.

Ora, se l'aria all'interno del tubo si trova alla stessa temperatura di quella esterna, vi sarà la stessa densità e si troverà in equilibrio statico. Più calda, sarà più leggera e si formerà una corrente ascendente se si ritrae il coperchio. Più fredda, la corrente sarà discendente.

Per scoprire queste correnti, si sospende un filo di una fibra molto sottile a spirale nel tubo, di modo che una corrente ascendente, determinerà una torsione del filo, e il movimento di torsione verrà osservato tramite un piccolo specchio attaccato alla spirale.

Allo scopo di poter dare al tubo la temperatura idonea, lo si pone all'interno di un tubo più grande, e versando acqua calda o fredda, si può far variare la temperatura in modo da evitare del tutto correnti nell'aria interna.

È evidente allora che l'aria è alla stessa temperatura sia all'interno che all'esterno. Ma il tubo deve essere pure alla stessa temperatura, altrimenti modificerebbe la temperatura dell'aria con la conseguente formazione di una corrente. Infine, se il termometro è stazionario, la sua temperatura è quella dell'atmosfera, poiché l'aria a contatto con il termometro e il tubo, e le pareti del tubo che sole possono irraggiare sul termometro hanno la stessa temperatura dell'atmosfera.

## CORRENTI CONVETTIVE

Quando un fluido si dilata o si contrae per effetto del calore, diviene più o meno denso delle parti vicine che non sono sottoposte alla stessa azione; e se nello stesso tempo il fluido è sottoposto all'azione della gravità, tende a formarsi una corrente ascendente o discendente, e ciò implica necessariamente una corrente nel verso opposto nelle altre parti del fluido. Si instaura quindi una circolazione di fluido, mediante la quale nuove masse sono trasportate nella vicinanza della fonte di calore, scaldandole, le quali poi si allontanano portando con sé calore con il quale riscaldano altre regioni. Si è dato a questi correnti, risultanti dall'azione del calore, e alla sua trasmissione, il nome di *correnti di convezione*. Esse giocano un ruolo importante nei fenomeni naturali, aumentando la rapidità della diffusione del calore risultante dalla conducibilità dei corpi, diffusione che sarebbe molto più lenta, se i corpi non fossero allo stato fluido. Naturalmente, la diffusione del calore è dovuta, infatti, alla conducibilità, ma, in seguito al movimento interno del fluido, le superfici isoterme sono così estese, e talvolta così contornate, che la loro area è di molto accresciuta, mentre le loro distanze reciproche divengono più piccole. La conduzione diviene quindi molto più rapida rispetto al caso del fluido a riposo.

Le correnti convettive dipendono dalle variazioni della densità all'interno del fluido sottoposto all'azione della gravità. Quando i cambiamenti di temperatura non influiscono sulla densità, come nel caso dell'acqua alla temperatura di circa  $4^\circ$ , non si produce alcuna corrente. Se il fluido non subisse l'azione della gravità, come se si trovasse a una distanza sufficiente dalla terra e dagli altri corpi celesti, non vi sarebbero ancora correnti. Non è facile realizzare queste condizioni, ma possiamo considerare il caso di un recipiente contenente un fluido e in caduta secondo la legge della caduta libera dei corpi. La pressione all'interno di questo fluido sarà la stessa in ogni parte<sup>1</sup>, e un cambiamento di densità in una parte qualunque del fluido non determinerà alcuna corrente.

Per evitare la formazione di correnti convettive, bisogna fare in modo che durante tutta l'esperienza, la densità di ogni strato orizzontale sia la stessa dappertutto, e che la densità aumenti con la profondità. Per esempio, nello studio della conducibilità di un fluido che si dilata sotto l'azione del calore, bisogna fare in modo che il calore si propaghi dall'alto in basso, attraverso il fluido. E se vogliamo determinare le leggi della diffusione dei fluidi, dobbiamo porre il fluido più denso al di sotto di un fluido più leggero.

Le correnti di convezione si producono ancora nel caso di cambiamenti di densità che derivano da cause diverse dal calore. Così quando un cristallo di un sale solubile è sospeso in un recipiente riempito di acqua, l'acqua a contatto col cristallo, ne dissolverà una parte, e divenendo più denso, comincerà a discendere e sarà sostituito dall'acqua pura. Si formerà così una corrente discendente, e ciò determinerà una corrente ascendente di acqua pura; si instaurerà una circolazione che si manterrà finché il sale sarà completamente disciolto, o l'acqua diverrà saturata di sale fino al livello massimo del cristallo. In questo caso, si ha trasporto di sale attraverso il liquido.

Una corrente può ancora manifestarsi per effetto di dispersione di elettricità.

Se un conduttore terminante con una punta affilata è fortemente elettrizzato, le particelle d'aria vicine al conduttore si caricheranno di elettricità, e si dirigeranno verso tutta la superficie elettrizzata in un verso opposto. Si formerà così una corrente di aria elettrizzata; questa aria si diffonderà nella camera, e raggiungerà i muri aderendo alle pareti elettrizzate in senso contrario, e a volte impiegherà molto tempo per scaricarsi.

È Hope che per primo ha impiegato un metodo fondato sulle correnti convettive per determinare la temperatura corrispondente al massimo della densità dell'acqua. Raffreddò la parte centrale di un recipiente di forma rialzata circondando questa parte con una miscela refrigerante. Fintanto che la temperatura è al di sopra di  $4^\circ$ , l'aria raffreddata discende, provocando un abbassamento di temperatura delle regioni inferiori, come si constata con un termometro. Un altro termometro posto nella parte superiore rimane stazionario. Ma, quando la temperatura è inferiore a  $4^\circ$ , l'acqua raffreddata dalla miscela refrigerante diviene meno densa, e sale verso la parte superiore, di modo che il termometro qui posto indica un abbassamento di temperatura, mentre il termometro inferiore rimane stazionario.

Le esperienze sulla densità massima dell'acqua sono state molto perfezionate da Joule, che ha fatto uso del metodo basato sulle correnti di convezione.

Ha impiegato un recipiente composto di due cilindri verticali, ognuno di  $1^m35$  di altezza e di  $0^m15$  di diametro, comunicanti nella parte inferiore mediante un tubo molto largo, munito di un rubinetto e nella parte superiore attraverso una scanalatura. Il tutto era stato riempito di acqua fino a un livello tale per cui l'acqua

<sup>1</sup>Non vi è alcuna pressione tra due corpi contigui in moto con un'accelerazione uguale a quella che avrebbero se fossero liberi.



FIGURA 17.0.1.

Fig. 36.

poteva circolare liberamente attraverso la scanalatura. Una perlina di vetro, in grado di fluttuare sull'acqua, era posta nella scanalatura e serviva ad indicare il movimento dell'acqua. La più piccola differenza di densità tra l'acqua dei due cilindri era sufficiente a produrre una corrente rivelata da un movimento del galleggiante.

Il rubinetto del tubo inferiore era chiuso, e l'acqua era ben agitata in ogni recipiente per uniformare la temperatura, che veniva misurata quando tutto era stazionario. Poi veniva aperto il rubinetto; se si osservava una corrente nella scanalatura, era perché l'acqua nel cilindro verso il quale la corrente si dirigeva era più densa. Portando quindi l'acqua a due temperature diverse corrispondenti ad una uguale densità, si era sicuri che la temperatura della densità massima era compresa tra queste due temperature. Realizzando una serie di coppie di temperature tali che la loro differenza divenisse sempre più piccola, Joule determinò la temperatura corrispondente alla densità massima dell'acqua, temperatura che è esattamente di  $3^{\circ}9$ .

## DIFFUSIONE DEL CALORE PER CONDUZIONE

Tutte le volte che le diverse parti di un corpo sono a temperature diverse, il calore passa per conduzione dalle parti più calde a quelle più fredde. Per ottenere un'idea esatta della conduzione, consideriamo una grande caldaia con un fondo piatto di spessore  $c$ . Il fuoco mantiene la superficie inferiore alla temperatura  $T$  e il calore si propaga verso l'alto attraverso il fondo della caldaia fino alla superficie superiore, che è a contatto con l'acqua a una temperatura più bassa,  $S$ .

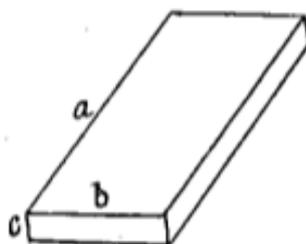


FIGURA 18.0.1.

Fig. 37.

Considereremo solo una porzione rettangolare del fondo della caldaia, avente una lunghezza  $a$ , una larghezza  $b$  e uno spessore  $c$ .

Ciò che interessa sono le dimensioni del conduttore, la natura della sostanza di cui è composto, le temperature delle sue facce inferiore e superiore, e la corrente di calore che queste condizioni determinano. In primo luogo si osserva che quando la differenza di temperatura  $S$  e  $T$  non è molto grande per cambiare le proprietà della sostanza a queste due temperature, la quantità di calore che si trasmette è esattamente proporzionale alla temperatura, tutte cose d'altronde uguali.

Supponiamo che  $a, b, c$  siano uguali all'unità di lunghezza, e che la differenza tra  $T$  e  $S$  sia di un grado. Supponiamo anche che la corrente permanente di calore sia tale che la quantità di calore che è assorbita dalla superficie inferiore e che si libera dalla superficie superiore sia uguale a  $k$ : si dice allora che  $k$  è la conducibilità termica specifica della sostanza. Supponiamo ora che le dimensioni della placca e le temperature siano casuali. Per trovare la quantità di calore  $Q$  che passa in un tempo  $t$ , attraverso la placca, bisogna considerare questa placca come formata da strati di spessore uguale all'unità, e ogni strato come composto di parti di forma quadrata aventi una superficie uguale all'unità.

Poiché la corrente di calore è continua, la differenza di temperatura tra la faccia inferiore e superiore di ogni cubo sarà uguale a  $\frac{1}{c}(T - S)$ .

La corrente di calore attraverso ogni sezione quadrata sarà, nell'unità di tempo, uguale a

$$\frac{k}{c}(T - S)$$

ma siccome ogni strato contiene un numero di cubi uguale ad  $ab$ , e che la durata considerata è uguale a  $t$ , la quantità di calore trasmesso è uguale a

$$Q = \frac{abtk}{c}(T - S)$$

dove  $ab$  è la superficie,  $c$  lo spessore della lastra,  $t$  la durata,  $T - S$ , la differenza di temperatura da cui deriva il flusso di calore, e  $k$  la conducibilità termica specifica della lastra.

Si vede quindi che il calore trasmesso è direttamente proporzionale alla superficie della lastra, alla durata, alla differenza di temperatura, e alla conducibilità e inversamente proporzionale allo spessore della lastra.

*Dimensione della conducibilità termica specifica,  $k$ .*

Dall'equazione precedente, si ottiene:

$$k = \frac{cH}{abt(T - S)}$$

Se pertanto  $[L]$  è l'unità di lunghezza,  $[T]$  l'unità di tempo,  $[Q]$ , l'unità di calore e  $[\Theta]$  l'unità di temperatura, le dimensioni di  $k$  saranno:

$$\frac{[Q]}{[LT\Theta]}$$

Le dimensioni di  $k$  dipendono, d'altronde, dal modo di misura delle quantità di calore, e delle temperature.

- (1) Se il calore è misurato dall'energia meccanica equivalente, le dimensioni della quantità di calore saranno, essendo  $[M]$  l'unità di massa,

$$\left[ \frac{L^2 M}{T^2} \right]$$

e quelle di  $k$  diverranno

$$\left[ \frac{LM}{T^3 \Theta} \right]$$

È ciò che si può chiamare la misura *dinamica* della conducibilità<sup>1</sup>.

- (2) Se il calore è misurato in unità termiche, tali che ogni unità è capace di innalzare di un grado l'unità di massa della sostanza presa come riferimento, le dimensioni di  $Q$  saranno

$$[M\Theta]$$

e quelle di  $k$  saranno

$$\left[ \frac{M}{LT} \right]$$

È ciò che si può chiamare la misura *calorimetrica* della conducibilità.

- (3) Prendendo come unità di calore, la quantità di calore che innalza di un grado, la temperatura dell'unità di volume della sostanza, le dimensioni di  $Q$  saranno

$$[L^3\Theta]$$

e quelle di  $k$  saranno

$$\left[ \frac{L^2}{T} \right]$$

È ciò che si può chiamare la misura *termometrica* della conducibilità.

**Superfici Isoterme.** Per dare un'idea precisa di ciò che è un flusso di calore attraverso un corpo solido, supponiamo di conoscere in un momento dato la temperatura di ogni punto del corpo. Immaginiamo ora la superficie o *interfaccia*, all'interno del corpo, tale che in tutti i suoi punti, la temperatura del corpo abbia un valore dato  $T^\circ$ , e indichiamo questa superficie con il nome di interfaccia isoterma  $T^\circ$ . (Naturalmente, immaginando tale superficie, non vogliamo dire che bisogna supporre il corpo modificato in un modo qualunque, come se, per esempio, fosse realmente diviso in due parti). Questa interfaccia isoterma separa le parti del corpo che hanno una temperatura superiore a  $T^\circ$ , da quelle che hanno una temperatura inferiore a  $T^\circ$ .

Supponiamo ora che si traccino tutte le interfacce isoterme per ogni grado di temperatura dalle regioni più calde del corpo fino alle regioni più fredde. Queste interfacce possono essere delimitate in un modo qualsiasi, ma senza che mai due superfici diverse possano incontrarsi, poiché uno stesso punto del corpo non può assumere due temperature diverse. Le interfacce divideranno quindi il corpo in strati concentrici e lo strato compreso tra due interfacce isoterme di temperature che differiscono di  $1^\circ$  avrà uno spessore piccolo ma variabile.

In ogni punto di questo strato esiste un flusso di calore dalla faccia più calda a quella più fredda, attraverso lo spessore dello strato.

La direzione di questa corrente è perpendicolare alla superficie dello strato, e la sua velocità è tanto più grande quanto lo spessore dello strato è più piccolo, e la sua conducibilità più grande.

Immaginiamo una linea perpendicolare alla superficie dello strato, e di lunghezza unitaria. Se  $c$  è lo spessore dello strato, e se gli strati vicini hanno lo stesso spessore, questa linea attraverserà un numero di strati uguale a  $\frac{1}{c}$  e questo numero esprime la differenza di temperatura tra due punti del corpo posti su una perpendicolare agli strati, e ad una distanza unitaria tra loro. Il flusso di calore tra questi due punti è pertanto misurato da  $\frac{k}{c}$ , essendo  $k$  la conducibilità specifica.

Possiamo ora rappresentarci tramite interfacce isoterme lo stato del corpo in un momento assegnato. In ogni parte in cui vi è una differenza di temperature tra due regioni vicine, vi è un flusso di calore. Questa corrente è sempre perpendicolare alla direzione delle interfacce isoterme, e l'intensità di corrente attraverso l'unità di superficie nell'unità di tempo è uguale alla conducibilità divisa per la distanza tra due superfici isoterme.

La conoscenza dello stato termico del corpo, e della legge di conduzione del calore, ci permette quindi di determinare il flusso di calore in ogni punto del corpo. Se la corrente è tale che la quantità di calore che passa in una porzione qualunque del corpo è esattamente uguale a quella che ne esce, lo stato termico di questa porzione del corpo rimarrà lo stesso per un tempo così lungo che la corrente soddisferà a questa condizione.

<sup>1</sup> Il lavoro meccanico nell'unità di tempo è uguale a  $\frac{mge}{t}$ , essendo  $m$  la massa,  $g$  l'accelerazione, ed  $e$  lo spazio percorso nell'unità di tempo  $t$ . Ma l'accelerazione è uguale a  $\frac{d^2e}{dt^2}$ , cioè a un rapporto tra una lunghezza e una durata. Di conseguenza le «dimensioni» del lavoro sono quelle dell'unità di lunghezza  $[L]$  al quadrato, dell'unità di massa  $[M]$  e dell'unità di tempo  $[T]$  al quadrato. - Trad.

Questo stato di cose è ciò che si chiama un *flusso costante di calore*. Può esistere solo se il calore è fornito alle parti più calde della superficie del corpo, da una qualunque sorgente esterna, e se una uguale quantità è sottratta alle parti più fredde della superficie da qualche mezzo refrigerante, o per irraggiamento.

La permanenza della corrente esige che in tutti i punti del corpo, una certa condizione sia realizzata, condizione simile a quella nella corrente di un fluido incomprimibile.

Quando questa condizione non è verificata, la quantità di calore che penetra in una parte qualunque del corpo può essere più grande o più piccola di quella che ne esce. In uno dei casi, il calore si accumulerà, e la temperatura si innalzerà. Nel caso contrario, il calore diminuirà, e la temperatura si abbasserà. Il valore di questo innalzamento o abbassamento di temperatura sarà misurato numericamente dalla perdita o dal guadagno di calore, diviso la capacità calorica della parte del corpo considerata.

Se la parte considerata ha un volume unitario, e se il calore è misurato dal terzo metodo indicato in precedenza, cioè dalla quantità necessaria per innalzare di un grado l'unità di volume della sostanza, l'innalzamento della temperatura sarà uguale numericamente all'intensità del flusso di calore.

Ci è possibile, ora, se conosciamo completamente lo stato termico di un corpo in un momento dato, determinare il rapporto secondo il quale la temperatura varierà in ogni punto, e di conseguenza predire quale sarà lo stato termico nel momento successivo.

Conoscendo questo nuovo stato, possiamo predire lo stato che segue, e così di seguito.

Le sole parti del corpo alle quali questo metodo non si applica sono quelle della sua superficie che assorbono o liberano calore sotto l'influenza di agenti esterni. Bisogna allora tenere conto del calore liberato o assorbito in ogni punto della superficie, o della temperatura di ciascuno dei suoi punti in un momento qualunque. L'uno o l'altro di questi dati, uniti a quelli relativi allo stato termico del corpo ci fornirà tutti gli elementi necessari per calcolare la temperatura in un punto qualunque del corpo in un momento qualunque.

La discussione di questo problema è lo scopo della grande opera di Joseph Fourier sulla *Teoria del Calore*.

È impossibile, nei limiti del presente lavoro, riprodurre o anche spiegare i potenti metodi analitici impiegati da Fourier per esprimere le varie condizioni nelle quali il corpo può trovarsi, quanto alla forma della sua superficie e al suo stato termico originario. Questi metodi appartengono piuttosto alla teoria generale dell'applicazione delle matematiche alle scienze fisiche; in ogni settore di queste scienze, quando le ricerche portano ad esprimere condizioni arbitrarie, dobbiamo seguire il metodo che Fourier ha per primo segnalato nella «Teoria del calore».

Menzionerò solo due dei risultati dati da Fourier, risultati nei quali le complicazioni derivanti dalle condizioni arbitrarie del problema sono evitate.

Il primo caso è quello in cui il solido è supposto di estensione indefinita e di uguale conducibilità in ogni punto.

Si suppone nota la temperatura di ogni punto del corpo in un momento dato, e si cerca di determinare la temperatura di un punto qualsiasi all'inizio del tempo  $t$ .

Fourier ha fornito una soluzione completa di questo problema, della quale possiamo dare qualche idea con le considerazioni seguenti. Sia  $k$  la conducibilità, misurata dal terzo metodo, secondo la quale l'unità di calore adottata è quella che innalzerà di un grado l'unità di volume della sostanza.

Se poniamo

$$kt = \alpha^2$$

$\alpha$  rappresenterà una linea la cui lunghezza sarà proporzionale alla radice quadrata del tempo.

Sia  $Q$  un punto qualunque del corpo, e sia  $r$  la sua distanza dal punto  $P$ . Sia  $\theta$  la temperatura iniziale di  $Q$ . Consideriamo ora, da una parte una massa proporzionale all'espressione

$$\exp^{-\frac{r^2}{4kt}}$$

e alla temperatura  $\theta$ , e dall'altra parte le diverse porzioni del corpo prese in masse proporzionali a  $\exp^{-\frac{r^2}{4kt}}$  e alla temperatura che esse hanno nel corpo. Poi mescoliamo la prima massa con le masse parziali: la temperatura media di ogni parte, sarà uguale alla temperatura del punto  $P$  all'inizio del tempo  $t$ .

In altri termini, la temperatura del punto  $P$ , all'inizio del tempo  $t$  può, in qualche modo, essere vista come la media di tutte le temperature dei diversi punti del corpo al suo stato originario. Per prendere questa media, bisogna supporre in ogni parte una certa massa, dipendente dalla sua distanza dal punto  $P$ , avendo le parti vicine a  $P$  più influenza sul risultato di quelle più distanti.

La formula matematica che indica la massa attribuita ad ogni parte per ottenere la media delle temperature, è molto importante. La si ritrova in diversi settori delle scienze fisiche, in particolare nella teoria degli errori, e in quelle del moto dei sistemi di molecole.

Il risultato di quanto detto è che per calcolare la temperatura del punto  $P$ , bisogna tener conto della temperatura di tutti gli altri punti  $Q$ , qualunque siano le loro distanze dal punto  $P$ , per quanto breve sia il tempo durante il quale il calore si è propagato. Per parlare in termini rigorosi, l'influenza delle parti più calde di un corpo si estende alle parti più fredde e in un intervallo di tempo non misurabile, di modo che è impossibile assegnare alla propagazione del calore una velocità determinata. La velocità di propagazione degli effetti termici dipende interamente dalla grandezza degli effetti che siamo in grado di constatare; e se non esistessero limiti

alla sensibilità dei nostri strumenti, non ci sarebbe alcun limite alla rapidità con la quale potremmo trovare l'azione del calore sulle parti più lontane del corpo. Ma benché questa azione su punti lontani possa esprimersi matematicamente, dal primo istante, il suo valore numerico è eccessivamente piccolo, finché la distanza non è divenuta paragonabile alla distanza  $r$  dal punto  $P$  al punto  $Q$ . Tenendo conto di questa considerazione e del fatto che non possiamo constatare cambiamenti di temperatura con i nostri strumenti se non quando sono paragonabili alle differenze iniziali di temperature [tra i punti del corpo], comprenderemo come la propagazione osservabile del calore, lungi dall'essere istantanea, è estremamente lenta, e perché il tempo necessario a produrre un cambiamento di temperatura simile nei due sistemi di dimensioni diverse è proporzionale al quadrato delle loro dimensioni lineari. Per esempio, una palla del diametro di  $0^m10$  arroventata e lanciata in un strato di sabbia, innalza in un'ora la temperatura della sabbia fino a  $0^m15$  dal suo centro, di  $5^\circ$  e una palla del diametro di  $0^m20$  innalzerebbe in 4 ore di  $5^\circ$  la temperatura della sabbia, a  $0^m30$  dal centro.

Questa conclusione sulla durata del raffreddamento o del riscaldamento dei corpi di forma qualunque è molto importante nella pratica. Essa può anche essere dedotta direttamente dalla considerazione delle dimensioni della quantità  $k$ , che è il quoziente del quadrato di una lunghezza per una durata. Da ciò segue che, se nei due sistemi scaldati in modo diverso, e di forma simile, ma di dimensioni differenti le conducibilità e le temperature sono all'inizio le stesse nei punti corrispondenti, la diffusione del calore seguirà leggi diverse in ogni sistema, ma tali che le temperature dei punti corrispondenti saranno le stesse nei due sistemi, a intervalli di tempo che, contati dall'inizio, saranno proporzionali al quadrato delle dimensioni lineari dei due sistemi.

Il metodo che è stato esposto permette di determinare completamente la temperatura di un punto qualunque di un solido omogeneo indefinito, in un momento qualsiasi, conoscendo la temperatura di ciascuno dei punti del solido a partire dal momento in cui si contano le durate. Ma quando si cerca di dedurre lo stato termico reale di un corpo in un periodo anteriore qualunque, il metodo precedente cessa di essere applicabile.

Per fare questa ricerca, tramite le formule di Fourier bisognerebbe dare a  $t$ , simbolo del tempo, un valore negativo. Prendendo la media delle temperature di tutte le particelle del solido che formano una certa massa, troviamo che questa, conformemente alla formula, diviene maggiore per le particelle lontane che per quelle vicine al punto considerato, risultato sufficientemente stupefacente per se stesso. Ma inoltre, per prendere la media bisognerebbe, dopo aver fatto la somma dei prodotti delle temperature per i fattori opportuni, dividere questa somma per la radice quadrata di  $t$  che è una quantità negativa, cosa impossibile, e che non ha alcun significato fisico [concreto]. Se la radice quadrata di una quantità negativa può, in verità, essere interpretata geometricamente, è assolutamente priva di significato riferita ad una durata.

Si vede quindi che la soluzione del problema di Fourier, sebbene completa quando si tratta dello stato futuro, non è più applicabile per individuare lo stato antecedente del corpo.

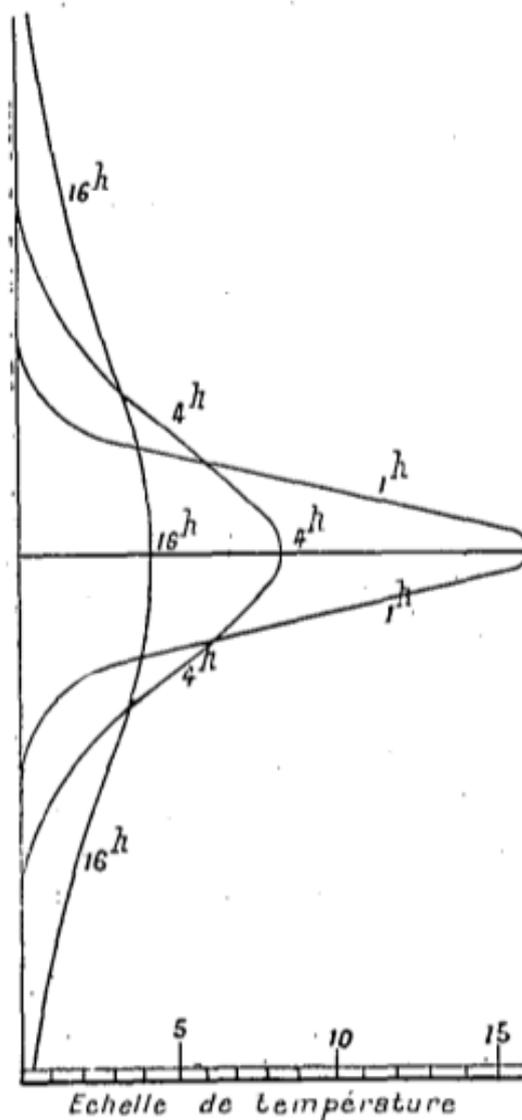


Fig. 38.

Nel diagramma della figura 38, le curve indicano la distribuzione delle temperature in una massa indefinita, in diversi momenti, contati a partire dall'introduzione improvvisa di uno strato caldo orizzontale nel mezzo del solido. La temperatura è rappresentata dalla distanza orizzontale a destra della verticale, e lo strato caldo è supposto nel mezzo della figura.

Le curve rappresentano le temperature di diversi strati un'ora, quattro ore e sedici ore dopo l'introduzione dello strato caldo.

È evidente la diffusione graduale del calore, così come la diminuzione graduale della rapidità di diffusione via via che essa si esplica su un campo più esteso.

Il problema della diffusione del calore in un solido indefinito non presenta le difficoltà che si incontrano quando si considera un solido di forma limitata. Queste difficoltà provengono da condizioni alle quali la superficie del solido può sottostare; per esempio si possono supporre note le temperature su una parte della superficie, e le quantità di calore fornite su un'altra parte, oppure si può supporre che solo la superficie esposta all'aria sia mantenuta ad una certa temperatura.

Il metodo che ha guidato Fourier nella soluzione di molti problemi di questo tipo si basa sulla considerazione delle distribuzioni armoniche di calore.

Supponiamo che le temperature di diversi punti del corpo siano tali che se il corpo è lasciato a se stesso nelle condizioni assegnate relative alla sua superficie, le differenze di temperatura di tutti i punti con la temperatura finale restano sempre proporzionali tra loro, per la durata del fenomeno di diffusione; si dice allora che questa distribuzione di calore è una *distribuzione armonica*. Se si suppone che la temperatura finale è zero, le temperature in distribuzione armonica diminuiscono in progressione geometrica quando i tempi aumentano in progressione aritmetica, e la velocità di raffreddamento è la stessa in tutti i punti del corpo.

Ognuno dei casi studiati da Fourier comporta una infinità di serie differenti di distribuzioni armoniche.

Si può chiamare serie fondamentale quella la cui velocità di raffreddamento è la più piccola: le velocità corrispondenti alle altre serie sono proporzionali ai quadrati dei numeri naturali.

Essendo il corpo inizialmente ad uno stato termico qualsiasi, Fourier mostra come le temperature iniziali si possano rappresentare come somma di serie armoniche. Quando il corpo è lasciato a se stesso, la parte corrispondente alle armoniche più alte scompare rapidamente, così che dopo un certo tempo, la distribuzione di calore si avvicina sempre più a quella corrispondente all'armonica fondamentale, che rappresenta di conseguenza la legge di raffreddamento dopo che la diffusione del calore è continuata per un tempo lungo.

Sir William Thomson ha mostrato, in una memoria pubblicata nel «*Cambridge and Dublin Mathematical Journal*» nel 1844, come si poteva dedurre, in certi casi, lo stato termico di un corpo in un momento anteriore, al suo stato termico attuale.

Per questo scopo, bisogna esprimere, come si può sempre fare, la distribuzione reale di temperatura con la somma di una serie di distribuzioni armoniche. Ognuna di queste distribuzioni è tale che la differenza di temperatura di un punto qualunque con la temperatura finale diminuisce in progressione geometrica, quando il tempo aumenta in progressione aritmetica, essendo la ragione della progressione geometrica tanto maggiore quanto il grado della distribuzione armonica è più elevato.

Se ora diamo a  $t$  un valore negativo, e se ricerchiamo la distribuzione di temperatura, risalendo il corso del tempo, constateremo che ogni distribuzione armonica aumenta via via che si allontana dall'istante considerato, e che le armoniche più alte aumentano più rapidamente delle armoniche più basse.

Si può calcolare la distribuzione di temperatura in un momento precedente qualunque; ma, e questo è in genere il caso, quando la serie di armoniche è indefinita, la temperatura non può essere calcolata se non quando vi è convergenza. Nel momento considerato, e per i periodi ulteriori, vi è sempre convergenza, ma per i periodi anteriori, la divergenza si produce se si risale a un momento sufficientemente lontano.

Il valore negativo di  $t$  per il quale la serie diviene divergente rappresenta un certo momento anteriore tale che la distribuzione attuale di temperatura non può essere la conseguenza di una distribuzione qualunque in un momento ancora più lontano, per via della diffusione normale. Bisogna che oltre questa diffusione altri fenomeni si siano verificati dopo questo momento, perché lo stato attuale delle cose si sia potuto realizzare.

È solo uno dei casi nei quali la considerazione di una dissipazione d'energia conduce a un limite superiore di tempo dell'ordine delle cose osservate.

Vi è un'altra classe molto importante di problemi; è quella che comprende il caso di un flusso costante di calore assorbito da un corpo in un punto della sua superficie e liberato in un altro.

La distribuzione di temperatura che si stabilisce in questo caso non cambia più; è questa ciò che si chiama una distribuzione permanente. Se la distribuzione originaria differisce da quella l'effetto della diffusione di calore sarà di modificare questa distribuzione originaria in modo tale che essa si avvicini sempre più e indefinitamente alla distribuzione permanente. Le questioni relative alla distribuzione permanente e al flusso costante del calore sono in generale meno difficili da trattare di quelle che si riferiscono al caso in cui lo stato permanente non è stabilito.

Un'altra classe molto importante di problemi è quello in cui il calore è fornito periodicamente a una parte della superficie, come nel caso della superficie della terra che riceve ed emette calore secondo i periodi del giorno e della notte, e quelli più lunghi, dell'estate e dell'inverno.

L'effetto di questi cambiamenti periodici di temperatura alla superficie è di produrre onde di calore che discendono nell'interno della terra dove esse scompaiono. La lunghezza di queste onde è proporzionale alla radice quadrata del periodo. Considerando l'onda a una profondità tale che essa sia alla temperatura più elevata quando la superficie è alla temperatura più fredda, la variazione di temperatura a questa profondità è solo di  $\frac{1}{23}$  del suo valore alla superficie. Nei terreni che formano il suolo dell'Inghilterra, questa profondità è di circa 7 o 8 metri per le variazioni annuali.

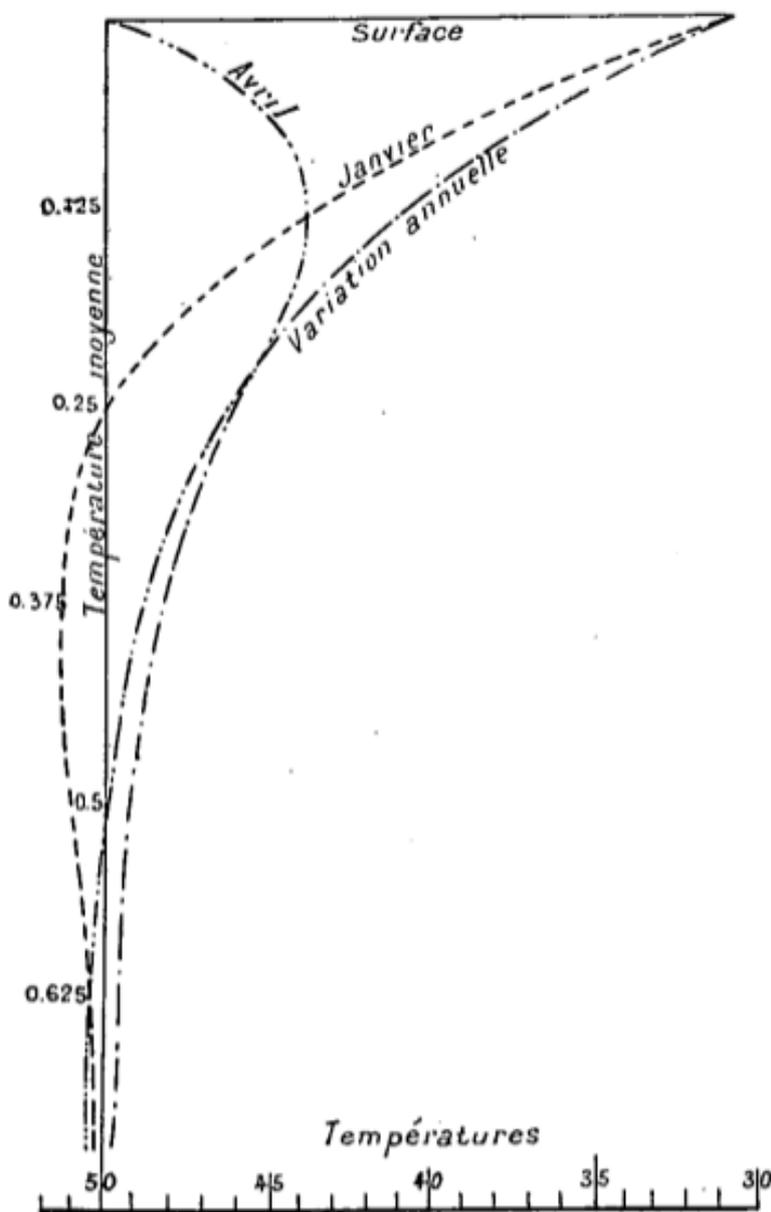


Fig. 39.

Nel diagramma della figura 38 la distribuzione di temperatura nei diversi strati è rappresentata in due momenti diversi. Se supponiamo che si tratti di rappresentare le variazioni diurne di temperatura, le curve indicano le temperature a 2 ore e 8 ore del mattino. Se supponiamo che si tratti di rappresentare le variazioni annuali, allora le curve corrispondono ai mesi di gennaio e aprile. Poiché la profondità dell'onda varia come la radice quadrata del periodo, la lunghezza d'onda corrispondente alla variazione annuale sarà circa diciannove volte più grande di quella corrispondente alla variazione diurna. A una profondità di circa 15 metri la variazione di temperatura annuale è in ritardo di circa un anno.

La variazione effettiva di temperatura alla superficie non segue la legge che dà una semplice armonica, ma per quanto complicate possano essere le variazioni effettive, Fourier mostra come si può scomporre un certo numero di onde armoniche di cui queste variazioni sono la somma.

Via via che si penetra nell'interno della terra, queste onde scompaiono, le più corte più rapidamente, in modo tale che a qualche centimetro si perdono le tracce di irregolarità delle variazioni diurne, e a qualche decimetro le tracce delle variazioni diurne stesse. La variazione annuale è apprezzabile su una profondità maggiore, ma alla profondità di 15 metri e oltre, la temperatura resta sensibilmente costante durante tutto l'anno, essendo la variazione solo di 0,05 della variazione alla superficie.

Ma se confrontiamo le temperature medie a diverse profondità, constatiamo che mentre discendiamo, la temperatura media aumenta, e che dopo aver attraversato l'ultimo strato in cui si possano ancora osservare variazioni periodiche di temperatura, questo aumento continua fino alle più grandi profondità note. In Inghilterra l'aumento di temperatura è di circa  $1^\circ$  per ogni 31 m di profondità.

Il fatto che la temperatura degli strati terrestri è più alta in profondità, mostra che vi è una corrente di calore proveniente dall'interno. La quantità di calore che si libera durante un anno attraverso una superficie di un metro quadrato si può facilmente calcolare, quando si conosce la conducibilità della sostanza che il calore attraversa. Si è misurata la conducibilità di diversi tipi di terreno, per mezzo di esperienze di laboratorio eseguite su frammenti. Ma è preferibile impiegare un metodo che consiste nel registrare la temperatura a diverse profondità durante tutto l'anno, e nel determinare con l'aiuto di questi risultati l'onda annuale di temperatura o il rapporto della sua riduzione in profondità. Dall'uno o dall'altro di questi dati si può dedurre la conducibilità dei terreni senza dover operare su porzioni limitate.

Facendo osservazioni di questa natura in diversi punti della superficie terrestre, si potrebbe determinare la quantità di calore liberata dalla terra in un anno. Questo calcolo può essere fatto in modo approssimativo a causa del piccolo numero di osservazioni che sono state fatte finora, ma ne sappiamo abbastanza per essere certi che una grande quantità di calore si libera ogni anno dalla superficie della terra. Non è molto probabile che una grande parte di questo calore sia generata all'interno della terra tramite reazioni chimiche. Di conseguenza bisogna concludere che vi è meno calore attualmente nell'interno della terra di quello che c'era nei periodi più antichi della sua esistenza, e che le regioni interne erano a una temperatura molto più alta della loro temperatura attuale.

Sir W. Thomson ha calcolato, in questo modo, che se non vi è stato alcun cambiamento nell'ordine delle cose, sono trascorsi più di 200.000.000 di anni da quando la terra si trovava sotto la forma di una massa in fusione, alla superficie della quale cominciava a formarsi una crosta.

### DETERMINAZIONE DELLE CONDUCIBILITÀ TERMICHE

Il metodo più naturale per determinare la conducibilità di una sostanza consiste nel metterla sotto forma di una lastra di spessore uniforme, portando una faccia ad una temperatura nota, mantenendo l'altra a una temperatura più bassa, e determinando la quantità di calore trasmesso in un tempo dato.

Per esempio, se portiamo una delle facce alla temperatura dell'acqua bollente con l'aiuto di una corrente di vapore, e se manteniamo l'altra alla temperatura di congelamento dell'acqua, mediante il ghiaccio, possiamo misurare il calore trasmesso, sia tramite la quantità di calore trasmesso, sia tramite la quantità di vapore condensato, sia per la quantità di ghiaccio fuso.

La principale difficoltà che si presenta nell'applicazione di questo metodo è che la faccia della placca non acquista la temperatura del vapore o del ghiaccio con la quale è a contatto, e che è difficile determinare la sua temperatura reale, con l'esattezza necessaria per una valutazione di questo genere.

La maggior parte delle determinazioni effettive di conducibilità sono state fatte in modo indiretto, osservando la distribuzione permanente di temperatura in una barra in cui una estremità è mantenuta ad una temperatura alta, mentre il resto della superficie è esposta all'azione del raffreddamento atmosferico.

Le temperature di una serie di punti della barra sono misurate per mezzo di termometri inseriti in cavità aperte nella barra, e messi a contatto con la materia della barra, per mezzo di un metallo fluido circondante i bulbi dei termometri.

Si può, in questo modo, determinare la velocità della diminuzione di temperatura in base alla distanza, in differenti punti della barra.

Per calcolare la conducibilità, bisogna confrontare la velocità di variazione della temperatura con il flusso di calore. È nella determinazione dell'intensità di questo flusso di calore che risiede il carattere indiretto del metodo. Il metodo più sicuro di misurare questa intensità, è quello impiegato dal Principal Forbes nelle sue esperienze sulla conduzione del calore in una barra di ferro. Egli prese una barra avente esattamente la stessa sezione e composta della stessa sostanza della barra usata nell'esperienza, e dopo averla scaldata in modo uniforme, la lasciò raffreddare nell'aria sempre alla stessa temperatura. Osservando la temperatura in diversi momenti del tempo di raffreddamento, poté calcolare la quantità di calore che sfuggì dalla barra, essendo questo calore misurato in funzione della quantità di calore necessario per innalzare di un grado l'unità di volume della barra. Questa perdita di calore dipendeva naturalmente dalla temperatura della barra, e formò così una tabella che mostrava la perdita di calore subita per metro della barra, in un minuto, a una temperatura qualunque.

Ma nella barra usata nell'esperienza, si conosceva la temperatura di ogni punto, e di conseguenza, facendo uso della tavola, si poteva calcolare la perdita di calore di una parte data qualunque della barra. Per determinare la corrente di calore attraverso una sezione qualunque, era necessario fare la somma di tutte le perdite di calore subite da tutte le parti della barra situate al di là della sezione, e fatto ciò, si poteva dedurre la conducibilità della barra alla temperatura della sezione considerata, confrontando la corrente di calore attraverso la sezione con la velocità di diminuzione di temperatura per metro nella curva di temperatura. Le Principal Forbes ha trovato così che la conducibilità termica del ferro diminuisce con l'aumentare della temperatura.

La conducibilità determinata da questo metodo è espressa in funzione della quantità di calore necessaria per innalzare di 1° l'unità di volume *della sostanza*.

Se vogliamo esprimerla in funzione dell'unità termica definita dal rapporto con l'acqua alla sua densità massima, bisogna moltiplicare il risultato per il calore specifico della sostanza e per la sua densità; dove la

quantità di calore necessaria per elevare di  $1^\circ$  l'unità di massa della sostanza è il suo calore specifico, e il numero di unità di massa nell'unità di volume è la sua densità.

Fintanto che non ci occupiamo di questioni relative alla diffusione del calore e alle onde di temperatura in una stessa sostanza, la quantità da cui il fenomeno dipende è la conducibilità termica espressa in funzione della sostanza stessa; ma soprattutto dove dobbiamo tener conto di effetti di corrente di calore su altri corpi, come nel caso di pareti di calore, di condensatori, ecc, bisogna impiegare una unità termica definita, ed esprimere la conducibilità calorica in funzione di questa unità. Il Professor Tyndall ha mostrato che l'onda di temperatura viaggia più velocemente nel bismuto che nel ferro, sebbene la conducibilità del bismuto sia minore di quella del ferro. La ragione è che la capacità termica del ferro è molto più grande di quella di un uguale volume di bismuto.

Forbes è stato il primo a sottolineare che l'ordine nel quale si susseguono i metalli confrontati mediante la loro conducibilità termica è quasi lo stesso di quello della conducibilità elettrica. Questa osservazione è molto importante, per quanto riguarda certi metalli, ma non bisogna estenderla troppo, poiché vi sono sostanze che sono isolanti elettrici quasi perfetti mentre è impossibile trovare una sostanza che non trasmetta il calore.

La conducibilità elettrica dei metalli diminuisce all'aumentare della temperatura. La conducibilità termica del ferro diminuisce pure, ma in una proporzione più piccola.

Il Professor Tait ha indicato i motivi che tendono a far credere che la conducibilità termica dei metalli può essere in proporzione inversa della loro temperatura assoluta.

La conducibilità elettrica della maggior parte dei corpi non metallici e di tutti gli elettroliti e dielettrici aumenta al crescere della temperatura. Non abbiamo dati sufficienti per determinare come la loro conducibilità termica varia con la temperatura. Secondo la teoria molecolare esposta nel capitolo XXI la conducibilità termica dei gas deve aumentare con la temperatura.

### CONDUCEBILITÀ DI FLUIDI

La conducibilità termica dei fluidi è molto difficile da determinare, poiché la variazione delle temperature che costituisce una parte del fenomeno produce una variazione di densità; a meno che le superfici di uguale temperatura non siano orizzontali, e che gli strati superiori non siano i più caldi, si produrranno nel fluido correnti che mascherano interamente il vero fenomeno della vera conduzione.

Un'altra difficoltà proviene dal fatto che la maggior parte dei fluidi hanno una conducibilità molto piccola rispetto a quella dei solidi. Di conseguenza le pareti del recipiente contenente il fluido sono spesso la via principale di conduzione del calore.

Nel caso di fluidi aeriformi, la difficoltà è aumentata dalla maggiore mobilità delle loro parti, e dalla grande variazione di densità con il cambiamento di temperatura. La loro conducibilità è estremamente piccola, e la massa del gas è in genere piccola rispetto a quella del recipiente che lo contiene. Oltre a ciò, l'effetto dell'irraggiamento diretto della sorgente di calore attraverso questo gas sul termometro produce un innalzamento di temperatura che può, in qualche caso, mascherare completamente l'effetto della conduzione. Per tutte queste ragioni, la determinazione della conducibilità termica di un gas presenta difficoltà estreme (vedere l'appendice).

### APPLICAZIONE DELLA TEORIA

La grande conducibilità dei metalli, e soprattutto del rame, permette di realizzare numerosi effetti calorici, in condizioni opportune. Per esempio, per mantenere un corpo ad alta temperatura per mezzo di una sorgente di calore posta a una qualche distanza, si può fare uso di un'asta di rame, di un certo diametro, che conduce il calore della sorgente al corpo che si deve riscaldare; e se si ritiene di scaldare l'aria per mezzo di un condotto di calore di piccole dimensioni, si può aumentarne grandemente l'effetto ricoprendo il condotto con piastre in rame che si scaldano per conduzione e che costituiscono una grande superficie attraverso la quale si può operare il riscaldamento dell'aria.

Per stabilire una completa uniformità di temperatura in tutti i punti del corpo, si può porlo in una stufa formata da spessi fogli di rame. Se la temperatura non è del tutto uniforme al di fuori di questa stufa, una differenza di temperatura tra due punti della superficie esterna produrrà un tale flusso di calore nel rame che la temperatura della superficie interna sarà quasi uniforme. Per mantenere la stufa ad una temperatura elevata uniforme mediante una fiamma, come qualche volta è necessario, la si può porre in un recipiente ancora più grande, sospeso con dei fili, o sostenuta su dei piedi, di modo che solo una piccola quantità di calore possa essere trasmessa per conduzione diretta dalla parete esterna a quella interna. Si realizza così in primo luogo un involucro esterno in rame di grande conducibilità, in secondo luogo un involucro gassoso molto poco conduttore del calore, ma dove tuttavia la temperatura tende a uniformarsi per mezzo di correnti circolatorie; poi un altro involucro in rame, di grande conducibilità e infine la stufa. Questa combinazione facilita la trasmissione del calore parallelamente alle pareti del recipiente, e impedisce la trasmissione perpendicolare alle pareti. Ma, da differenze di temperatura all'interno della stufa, deve risultare una trasmissione di calore attraverso la stufa, dall'esterno all'interno, o nel verso opposto, e la corrente di calore che attraversa così i diversi involucri tende solo a rendere uguale la temperatura.

Da ciò segue che con la combinazione di involucri in successione alternando buoni e cattivi conduttori, e ancora meglio se l'involucro di piccola conducibilità è un fluido, si può mantenere una uniformità quasi completa di temperatura all'interno della stufa, anche quando il calore è trasmesso solo da un punto dell'involucro esterno.

Questa disposizione è stata impiegata da M. Fizeau nelle sue ricerche sulla dilatazione dei corpi per effetto del calore.

## DIFFUSIONE DEI FLUIDI

Vi sono molti fluidi che essendo stati agitati insieme per mescolarli, restano mescolati, e sebbene di diversa densità, non si separano come fanno invece acqua ed olio. Quando dei liquidi che possono anche mescolarsi sono messi insieme, il mescolamento avviene lentamente e con gradualità, e continua finché la composizione della miscela è la stessa in tutti i punti.

Così, riempiamo con una soluzione concentrata di un sale qualunque, la parte inferiore di un grande bottiglietta, e versiamo lentamente dell'acqua di un piccolo galleggiante di legno, per ottenere il riempimento della boccetta senza influire sulla soluzione. Si produrrà allora un fenomeno di diffusione tra l'acqua e la soluzione, e proseguirà per settimane o mesi, secondo le caratteristiche del sale e l'altezza della boccetta.

Se la soluzione salina è fortemente colorata, come nel caso del solfato di rame, del bicromato di potassio, ecc., possiamo seguire il progresso della diffusione attraverso l'estensione graduale della colorazione verso la parte superiore della boccetta, e il suo indebolimento nella parte inferiore. Sir William Thomson ha impiegato un metodo più esatto ponendo nella boccetta un certo numero di sferette i cui pesi specifici erano intermedi tra quelli della soluzione concentrata e dell'acqua. Dapprima tutte le sferette galleggiano alla superficie di separazione tra i due liquidi, ma col procedere della diffusione, esse si separano le une dalle altre e indicano con la loro posizione i pesi specifici della miscela a diverse altezze. Convien espellere completamente l'aria dei due liquidi per ebollizione prima di procedere all'esperienza. Perché se ciò non viene fatto, l'aria si separa dai liquidi e aderisce alle sferette che non indicano più il peso specifico esatto del liquido nel quale galleggiano. Per determinare il grado della soluzione in un punto qualunque, corrispondente alla posizione di una delle sferette, basta misurare la quantità di sale che bisogna aggiungere a una quantità nota di acqua pura, perché le sferette possano galleggiare nella soluzione.

Voit ha studiato il fenomeno della diffusione in una soluzione zuccherina, facendo passare un raggio di luce polarizzata attraverso il liquido a diverse profondità. Una soluzione zuccherina fa ruotare il piano di polarizzazione di un certo angolo, e si può dedurre il grado di una soluzione dal valore di questo angolo di rotazione, senza dover agire meccanicamente sul liquido.

Vi sono molte coppie di liquidi che non si diffondono l'uno nell'altro, e ve ne sono altri per le quali la diffusione, dopo essere avvenuta per un certo tempo, si arresta appena una piccola porzione del liquido più pesante si è mescolata con quello più leggero, e una piccola parte di quest'ultimo liquido si è mescolato con quello più pesante.

Nel caso dei gas, tuttavia, la diffusione non ha tali limitazioni. Tutto il gas si diffonde in un altro gas qualsiasi, di modo che, anche se vi sono differenze nei loro pesi specifici, è impossibile evitare il loro mescolamento se sono posti nello stesso contenitore, anche quando il gas più denso è posto sotto il gas più rarefatto.

Priestley per primo ha mostrato il fenomeno di diffusione dei gas. Le leggi di questo fenomeno sono state dapprima osservate da Graham. La rapidità con la quale avviene la diffusione di una sostanza è, in ogni caso, proporzionale alla velocità della variazione della proporzione di questa sostanza contenuta nel fluido, lungo la direzione di diffusione. Ogni sostanza nella miscela, si spande dai punti in cui è presente in maggiore quantità ai punti dove è meno abbondante.

La legge della diffusione della materia è quindi esattamente simile a quella della diffusione del calore per conduzione, e si possono, applicare direttamente ai fenomeni di diffusione della materia, le proprietà che conosciamo riguardo alla diffusione del calore.

Per fissare le idee, supponiamo che il fluido sia contenuto in un recipiente avente pareti verticali, e consideriamo una striscia orizzontale del fluido, di spessore  $c$ . Indichiamo con  $A$  la composizione del fluido nella parte superiore di questa striscia, e con  $B$ , la sua composizione nella parte inferiore.

L'effetto della diffusione che si manifesta sarà lo stesso come se un certo volume del fluido di composizione  $A$  avesse attraversato la striscia dall'alto in basso, e come se un ugual volume di fluido di composizione  $B$ , avesse nello stesso tempo seguito lo stesso percorso in senso inverso.

Sia  $d$  lo spessore dello strato che uno o l'altro di questi volumi uguali formerebbe nel recipiente;  $d$  è evidentemente proporzionale:

- (1) alla durata della diffusione
- (2) all'inverso dello spessore dello strato attraverso il quale avviene la diffusione

a un coefficiente che dipende dalla natura delle due sostanze in esame. Di conseguenza se  $t$  è la durata della

diffusione e  $k$  il coefficiente di diffusione, si ha

$$d = k \frac{t}{c}$$

o

$$k = \frac{cd}{t}$$

Si trova così che le dimensioni di  $k$ , coefficiente di diffusione sono rappresentate dal quadrato di una lunghezza divisa per un intervallo di tempo.

Ne segue che nell'esperienza fatta con la boccetta, la distanza verticale tra gli strati di densità corrispondenti, indicate dalle sferette che contengono, varia, dopo l'inizio della diffusione, come la radice quadrata del tempo.

Quando la penetrazione di due liquidi o di due gas avviene in maniera più rapida, grazie all'agitazione della miscela, questa azione meccanica produce un aumento dell'area delle superfici lungo le quali avviene la diffusione. La superficie di separazione dei due fluidi invece di avere la forma di un semplice piano orizzontale presenta molte circonvoluzioni, e occupa una grande estensione. La diffusione può quindi avvenire solo sulla distanza compresa tra due strati vicini della superficie di separazione invece di estendersi sulla semi altezza del recipiente.

È facile vedere, poiché il tempo necessario alla diffusione varia come il quadrato della distanza nella quale si compie la diffusione, che agitando la soluzione contenuta in una boccetta con l'acqua che la ricopre, si può in qualche secondo effettuare un mescolamento completo, che avrebbe richiesto mesi per potersi realizzare, se la boccetta fosse rimasta a riposo. Ma si può constatare anche che il mescolamento non avviene in modo istantaneo con l'agitazione, e ciò si può constatare facilmente osservando che, durante l'operazione, il fluido appare solcato da strisce che gli fanno perdere la sua trasparenza. Queste manifestazioni sono dovute alla diversa rifrangibilità delle diverse parti della miscela, portate a contatto con l'agitazione. Le superfici di separazione sono talmente stirate e contorte che l'intera massa assume un aspetto a fiocchi, poiché nessun raggio luminoso può attraversarla senza essere deviato dalla sua direzione un grande numero di volte.

Si può osservare lo stesso fenomeno quando si mescola l'acqua calda con quella fredda, o anche quando dell'aria calda è mescolata con quella fredda. Ciò mostra che quello che si chiama il livellamento di temperatura mediante correnti convettive avviene per conduzione tra le parti della sostanza portate a contatti da queste correnti.

Osservando il fenomeno della diffusione con microscopi molto potenti, è impossibile seguire il moto delle singole parti di fluido. Non si può distinguere un punto in cui il fluido inferiore risale, e un altro dove il fluido superiore scende. Non vi è alcuna corrente visibile e lo spostamento delle sostanze materiali avviene in modo impercettibile come la conduzione del calore o dell'elettricità. Di conseguenza, lo spostamento che costituisce la diffusione deve essere distinto da questi movimenti che si possono mettere in evidenza con l'aiuto di un galleggiante. Si può definire la diffusione come un movimento dei fluidi, non per masse, ma per molecole.

Fino ad ora non abbiamo fatto alcun riferimento alle teorie molecolari, perché non abbiamo voluto stabilire una separazione netta tra questa parte del nostro argomento che si è riferita solo agli assiomi generali della dinamica, combinati con le osservazioni delle proprietà dei corpi, e quelle altre parti che contengono l'esposizione dei tentativi fatti per arrivare ad una spiegazione delle proprietà in questione, attribuendo certi moti a particelle molto piccole di materia che fino ad oggi ci rimangono invisibili.

La teoria della diffusione considerata come movimento molecolare è una delle teorie che giustificheremo quando tratteremo della scienza molecolare. Per il momento tuttavia, impiegheremo l'espressione «movimento molecolare» come un mezzo comodo di definire lo spostamento di un fluido quando non si può osservare direttamente il moto delle sue parti osservabili.

Graham ha osservato che la diffusione dei liquidi, come dei gas, si può operare attraverso corpi solidi porosi, come il gesso e la piombaggine compatta, quasi così veloce come quando non vi è alcun corpo interposto, e quando anche il corpo solido interposto può impedire tutta la solita corrente e sostenere differenze di pressioni notevoli.

Basandosi sulle diverse velocità con le quali diversi liquidi o gas attraversano tali sostanze, Graham ha potuto effettuare analisi importanti ed è stato portato a considerare la costituzione di certi corpi sotto nuovi punti di vista.

Ma esiste un'altra categoria di casi nei quali un liquido o un gas può attraversare un diaframma, che non si può considerare come poroso, nel senso comune del termine. Per esempio quando l'anidride carbonica racchiusa in una bolla di sapone si libera poco a poco. Il liquido assorbe il gas con la sua superficie interna, dalla parte dove la densità dell'acido è maggiore, e dal lato esterno, dove la densità dell'acido è minore, il gas si diffonde nell'atmosfera. Il gas, nel suo passaggio attraverso la membrana liquida, è allo stato di soluzione nell'acqua. Si è pure constatato che l'idrogeno e altri gas possono attraversare una membrana di caucciù. La velocità con la quale questi gas attraversano questa sostanza è diversa da quella con la quale essi attraverserebbero corpi porosi. Graham ha mostrato che queste velocità dipendono da reazioni chimiche tra il gas e il caucciù, e che lo spostamento non avviene attraverso i pori nel senso comune di questo termine.

Secondo la teoria di Graham, il caucciù è una sostanza *colloide*, cioè una sostanza in grado di unirsi in modo temporaneo e poco intimamente ad altre sostanze in proporzioni variate, così come la colla forma una gelatina con l'acqua. Un'altra classe di sostanze, che Graham indica sotto il nome di cristalloidi, si distinguono dalle prime presentando sempre una composizione definita e non ammettendo queste associazioni temporanee. Quando una sostanza colloide contiene in diversi punti della sua massa, diverse proporzioni di acqua, di alcool o di altri corpi cristalloidi, la diffusione avviene per mezzo della sostanza colloide benchè in nessun punto la massa si trovi allo stato liquido.

D'altro lato, una soluzione di una sostanza colloide si diffonde appena attraverso un corpo solido poroso o attraverso un'altra sostanza colloide. Così se una soluzione di gomma in una soluzione salina è posta a contatto con una gelatina solida, contenente alcool, il sale e l'acqua si diffonderà nella gelatina e l'alcool si diffonderà nella gomma, ma non avverrà alcuna penetrazione di gomma e di gelatina.

È tramite questa teoria che Graham ha potuto spiegare le relazioni che esistono tra certi metalli e certi gas. Per esempio, si può far passare l'idrogeno attraverso il ferro e il palladio ad alte temperature, e l'anidride carbonica attraverso il ferro. Questi gas formano unioni colloidali con i metalli e si diffondono come l'acqua si diffonde attraverso una gelatina.

Graham ha compiuto molte misure della diffusione relativa di diversi sali. È assai utile avere misure esatte dei coefficienti di diffusione dei liquidi e dei gas, poichè questi coefficienti costituiscono dati importanti nella teoria molecolare dei corpi.

Le misure di questo tipo più preziose sono quelle dei coefficienti di diffusione tra i gas, fatte dal professor J. Loschmidt di Vienna<sup>1</sup>.

Egli ha determinato i coefficienti di diffusione attraverso un metro quadrato, per ora, per dieci coppie dei gas più importanti. Torneremo su questi risultati quando tratteremo la teoria molecolare dei gas.

---

<sup>1</sup>*Experimental Untersuchungen über die Diffusion von Gasen ohne poröse Scheidewände. Sitzb. d. k. Akad. Wissensch. Bd. LXI, (marzo e luglio 1870). (vedere l'appendice).*

## CAPILLARITÀ

Finora abbiamo considerato l'energia di un corpo come funzione della sua temperatura e del suo volume. L'energia totale di un gas, e la maggior parte dell'energia dei liquidi si può esprimere in questo modo, ma una parte importante dell'energia di un corpo solido dipende dalla forma che gli è imposta dal suo volume. Abbiamo trattato questo aspetto trattando dell'elasticità e della viscosità, e per ora considereremo solo questa parte dell'energia di un liquido che dipende dalla natura e dall'estensione della sua superficie.

Vi sono molti casi in cui due sostanze poste a contatto non si diffondono una nell'altra, e si separano anche dopo averle mescolate, se si abbandonano a se stesse. Così, quando si mescola dell'acqua con dell'alcool, questi due liquidi si diffondono uno nell'altro, ma se si prova a mescolare dell'olio con questa miscela di alcool e acqua, i due liquidi si separano in seguito l'uno dall'altro, e questo fenomeno di separazione sviluppa una forza sufficiente a mettere in movimento masse considerevoli di fluido, specialmente quando, come nell'esperienza di Plateau, la miscela di acqua e alcool possiede la stessa densità dell'olio.

Il lavoro necessario per produrre questi movimenti è attinto dal sistema stesso, poiché nessun agente esterno compie lavoro.

Di conseguenza il sistema dei due fluidi possiede più energia quando questi fluidi sono mescolati che quando sono separati.

La sola differenza tra questi due stati è di distribuzione; un maggior numero di particelle dell'uno o dell'altro fluido sono più vicine alla superficie di separazione quando i fluidi sono mescolati rispetto a quando sono separati.

Concludiamo quindi che l'energia di una particella di fluido è maggiore quando è molto vicina alla superficie di quando si trova ad una distanza maggiore. È probabile che è solo a una distanza di un millesimo di millimetro, o ancora meno, che questo aumento di energia diviene rilevabile.

Un effetto di questa proprietà consiste nel fatto che particelle vicine alla superficie sono attratte verso l'interno della massa del fluido di cui fanno parte, ma siccome questa forza agisce allo stesso modo su tutte le particelle della superficie, essa non fa che aumentare la pressione interna di una quantità costante, e non produce alcun effetto visibile.

Potremmo calcolare tutta l'energia di un sistema dei due fluidi se conoscessimo la loro disposizione. Ogni fluido occupa lo stesso volume totale qualunque sia la disposizione relativa delle sue particelle: e se l'energia di ogni particella fosse la stessa, l'energia totale non dipenderebbe dalla distribuzione.

Ma poiché le particelle di uno strato superficiale di spessore molto piccolo hanno un'energia più grande di quelle all'interno del fluido, l'energia eccedente dovuta a questo motivo sarà proporzionale all'area della superficie totale di separazione.

Da cui segue che l'energia del sistema comprende due parti: la prima dipendente dal volume, dalla temperatura, ecc. dei fluidi, e indipendente dalla loro superficie, la seconda parte proporzionale all'area della superficie che separa i due fluidi.

È da questa seconda parte che dipende il fenomeno noto con il nome di attrazione capillare.

Nel caso di una bolla di sapone, l'energia è tanto maggiore quanto maggiore è l'estensione della superficie esposta all'aria. Il valore di questa energia per una bolla di sapone alla temperatura ordinaria è, secondo Plateau, di circa 5,6 grammi-metro per metro quadro, in misura di gravità. È il lavoro necessario per soffiare una bolla di sapone la cui superficie esterna è di un metro quadrato. Siccome una bolla di sapone presenta due superfici esposte all'aria, l'energia corrispondente a una sola superficie è solo di 2,8 grammi-metro per metro quadro.

La chiameremo con il nome di *energia superficiale* della bolla di sapone. Essa è misurata dall'energia per unità di superficie, e le sue dimensioni, espresse in misure dinamiche, sono di conseguenza, le seguenti:

$$\frac{\text{Energia}}{\text{area}} = \frac{L^2 M}{T^2} \frac{1}{L^2} = \frac{M}{T^2}$$

cioè che ha solo una dimensione come massa, due dimensioni inverse come tempo, e che è indipendente dall'unità di lunghezza. L'energia superficiale dipende dalla natura dei due mezzi che la superficie separa. Questi mezzi devono essere tali da non mescolarsi tra loro, altrimenti vi sarebbe diffusione e la superficie di separazione cesserebbe di essere definita; ma esiste un coefficiente di energia speciale per ogni superficie che separa due liquidi che non si mescolano, per esempio un liquido e un gas, o il vapore di uno stesso liquido, o separando un liquido da un solido, che tale solido si dissolva o meno nel liquido. Esiste anche un coefficiente di energia

superficiale tra un gas e un solido, o tra un solido e un altro solido; ma non tra due gas, poiché essi si diffondono uno nell'altro, e non possono presentare alcuna superficie di separazione.

### Tensione Superficiale

Per aumentare l'area della superficie esterna, bisogna compiere lavoro; e quando si lascia a se stessa la superficie, essa si contrae compiendo lavoro su altri corpi. Di conseguenza essa agisce come una membrana tesa di caucciù, e possiede una tensione della stessa natura.

Sia  $PQ$  una linea retta tracciata nella superficie  $ABDC$ ; sia  $F$  la tensione esercitata lungo questa linea da tutte le parti della superficie; la tensione della superficie è uguale alla tensione sull'unità di lunghezza, misurata lungo la linea  $PQ$  e se  $T$  è questa tensione superficiale, si avrà pertanto

$$F = T \times PQ$$

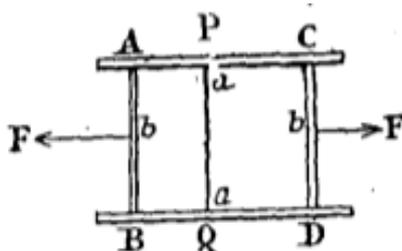


fig. 40.

Supponiamo ora che le linee  $AB$  e  $CD$  siano state inizialmente a contatto, e che la superficie sia stata ottenuta separando le due linee  $CD$  e  $AB$  grazie alla forza  $F$ .

Si può ammettere per esempio che  $AB$  e  $BC$  siano due bacchette riunite fianco a fianco, e ricoperte di acqua saponata. Separandole parallelamente a se stesse, si potrà così formare una membrana di acqua di sapone  $ABCD$ .

Rappresentando con  $S$  l'energia superficiale per unità di area, il lavoro compiuto sarà uguale a

$$S \times AB \times AC$$

Ma se  $F$  è la forza necessaria per separare  $AB$  da  $CD$ , lo stesso lavoro si può rappresentare come

$$F \times AC$$

da cui, sostituendo  $F$  con il suo valore in funzione di  $T$ , si ha

$$S \times AB \times AC = T \times PQ \times AC = T \times AB \times AC$$

e di conseguenza

$$S = T$$

cioè che il valore numerico dell'energia di superficie per unità di area è uguale al valore numerico della tensione superficiale per unità di lunghezza. Questa quantità è di solito detta coefficiente di capillarità, poiché la si è dapprima considerata dal punto di vista del sollevamento dei liquidi nei tubi capillari. Questi tubi devono il loro nome al loro spessore molto piccolo che ha le dimensioni di un capello (*capilla*). Ho fatto uso delle espressioni "energia superficiale" e "tensione superficiale" poiché credo che queste espressioni ci aiutino a concentrare la nostra attenzione sui fatti, e a ben comprendere i vari fenomeni che presentano le superfici dei liquidi. È un risultato che può essere difficilmente ottenuto con una parola puramente tecnica e che è stata già fonte di molti errori quando è stata impiegata senza essere ben compresa. Se il lettore, leggendo la presente opera, o in qualche altro modo, si è formato una chiara idea del reale fenomeno detto solitamente *attrazione capillare* e *capillarità*, potremmo impiegare questo termine senza inconvenienti. La teoria, come stabiliremo, non differisce essenzialmente da quella che è stata introdotta originariamente da Laplace, sebbene facendo ricorso alla nozione di tensione superficiale, potremmo evitare alcune delle operazioni matematiche necessarie per calcolare le condizioni del fenomeno nell'ipotesi di azioni molecolari.

Supporremo ora che si conosca la tensione superficiale per ogni coppia di mezzi che considereremo. Per esempio, possiamo indicare con  $T_{ab}$  la tensione superficiale della superficie che separa il mezzo  $a$  dal mezzo  $b$ .

Siano tre fluidi  $a, b, c$ , e supponiamo che la superficie di separazione tra  $a$  e  $b$  intersechi la superficie di separazione tra  $b$  e  $c$  lungo una linea di forma qualsiasi ma di curvatura continua. Sia  $O$  un punto di questa linea, e ammettiamo che il piano della figura sia una sezione perpendicolare a questa linea.

Le tre tensioni  $T_{ab}, T_{bc}, T_{ca}$  devono essere in equilibrio lungo questa linea, e siccome conosciamo queste tensioni possiamo determinare gli angoli che esse formano le une con le altre. Se costruiamo un triangolo  $ABC$

i cui lati siano proporzionali a queste tensioni, gli angoli esterni di questo triangolo saranno uguali agli angoli formati dalle tre superfici di separazione.

Ora, la trigonometria mostra che si ha:

$$\frac{T_{bc}}{\sin A} = \frac{T_{ca}}{\sin B} = \frac{T_{ab}}{\sin C}$$

Ne risulta che tutte le volte che tre mezzi fluidi sono a contatto e in equilibrio, gli angoli tra le loro superfici di separazione dipendono solo dai valori delle tensioni superficiali e sono sempre le stesse per i tre medesimi fluidi.

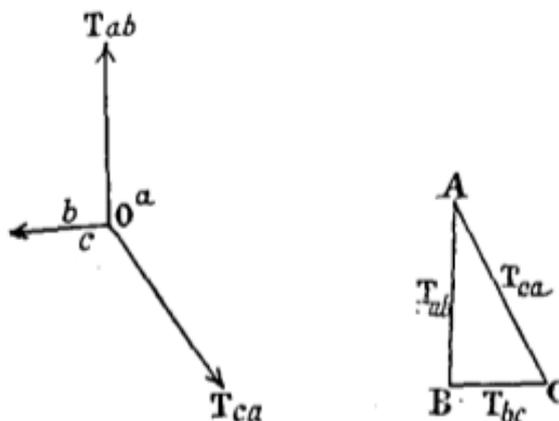


Fig. 41

FIGURA 20.0.1.

Ma non è sempre possibile costruire un triangolo con tre segmenti dati. Se uno dei segmenti è più grande della somma degli altri due, il triangolo non può essere costruito. Per lo stesso motivo, se una delle tensioni è maggiore della somma delle altre due, i tre fluidi a contatto non possono essere in equilibrio.

Per esempio se la tensione della superficie che separa l'aria e l'acqua è più grande della somma delle tensioni delle superfici che separano l'aria e l'olio, e l'olio e l'acqua, una goccia di olio non si può trovare in equilibrio sulla superficie dell'acqua. Il profilo della goccia, là dove l'olio, l'aria e l'acqua sono a contatto diviene sempre più acuto; e anche quando l'angolo è eccessivamente piccolo, la tensione della superficie libera dell'acqua è sempre superiore alle tensioni delle due superfici dell'olio, in modo che l'olio si allarga in uno strato sempre più sottile, finché copre una grande superficie di acqua. In realtà questo fenomeno persiste fino a che lo strato d'olio ha uno spessore così piccolo e contiene un numero così piccolo di molecole in questo spessore, che esse non hanno più le proprietà di un liquido.

Quando un corpo solido è a contatto con due fluidi, se la tensione della superficie di separazione tra il corpo solido e uno dei fluidi è superiore alla somma delle tensioni di due altre superfici di separazione, il primo fluido si raggrupperà in una goccia, e il secondo si estenderà sulla superficie. Se uno dei fluidi è l'aria e l'altro un liquido, il liquido si formerà in gocce senza bagnare la superficie, o si espanderà sull'intera superficie a seconda che la tensione della sua superficie di separazione con il corpo solido sarà superiore o inferiore alle due altre tensioni insieme.

Quando la tensione della superficie che separa i due fluidi è maggiore della differenza delle tensioni delle superfici che le separano dal solido, questa superficie formerà un angolo finito con la superficie del solido. Così se  $a$  e  $b$  sono i due fluidi, e  $c$  il solido bisogna, per trovare questo angolo  $POQ$  fare:

$$PO = T_{ab}$$

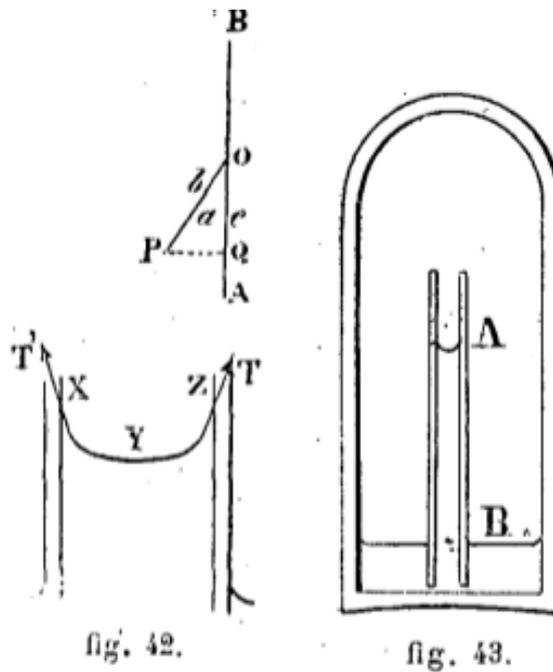
e

$$OQ = T_{bc} - T_{ac}$$

Questo angolo è quello che si chiama *l'angolo di capillarità*.

### INNALZAMENTO DI UN LIQUIDO IN UN TUBO

Supponiamo che  $a$  sia un liquido, racchiuso in un tubo composto di una sostanza  $c$ , con raggio uguale a  $r$ . La circonferenza della sezione del tubo è uguale a  $2\pi r$ . Lungo tutta questa circonferenza, vi è una tensione  $T_{ab}$  che forma con la verticale un angolo  $\alpha$ , l'angolo di capillarità.



La forza verticale è uguale a

$$2\pi r T_{ab} \cos \alpha$$

Se questa forza solleva il liquido ad un'altezza  $h$ , il peso del liquido sostenuto, trascurando la parte concava  $XYZ$  è uguale a

$$\pi \rho g r^2 h$$

Eguagliando la forza al peso che sostiene si ottiene

$$h = 2 \frac{T_{ab} \cos \alpha}{\rho g r}$$

Di conseguenza l'altezza alla quale il fluido si innalza è in proporzione inversa al raggio del tubo.

Un liquido si innalza allo stesso modo nello spazio compreso tra due piastre parallele poste alla distanza  $d$  l'una dall'altra.

Se supponiamo che la figura 41 rappresenti una sezione dello strato liquido, la cui larghezza orizzontale è uguale a  $l$ , la tensione della superficie del liquido lungo la linea che separa le parti secche e umide di ogni placca è uguale a  $Tl$ , e questa tensione forma un angolo  $\alpha$  con la verticale. La forza totale, risultante delle tensioni superficiali, e tendenti ad innalzare il liquido è quindi uguale a

$$2Tl \cos \alpha$$

Il peso del liquido sollevato è uguale a

$$\rho g h l d$$

Uguagliando queste due espressioni si trova

$$h = 2 \frac{T \cos \alpha}{\rho g d}$$

Questa formula differisce da quella applicabile al tubo cilindrico, solo per la sostituzione di  $d$ , distanza tra le due placche parallele, con  $r$ , raggio del tubo. Di conseguenza l'altezza alla quale si innalzerà un liquido tra due placche, è uguale all'altezza alla quale si innalzerebbe in un tubo con raggio uguale alla distanza tra queste due placche.

Sir W. Thomson<sup>1</sup> ha recentemente fatto una significativa applicazione della termodinamica ai fenomeni di capillarità.

Supponiamo (fig. 43), che un tubo di piccolo diametro, sia posto in un liquido, e che il tutto sia racchiuso in un recipiente dal quale l'aria è stata eliminata, in modo che tutto lo spazio al di sopra del liquido è riempito dal suo vapore e da niente altro.

Supponiamo che il livello permanente del liquido sia in  $A$  nel tubo, e in  $B$  nel recipiente, e ammettiamo che la temperatura sia la stessa in tutta l'apparecchiatura.

Vi è una condizione di equilibrio tra il liquido e il suo vapore, contemporaneamente in  $A$  e in  $B$ , altrimenti avrebbe luogo l'evaporazione o la condensazione, e lo stato permanente non esisterebbe.

<sup>1</sup>Proceedings of Royal Society of Edinburgh, Tab. 7. 1870

Ma la pressione del vapore in  $B$ , supera quella in  $A$  della pressione dovuta a una colonna di vapore di altezza  $AB$ .

Ne segue che il vapore è in equilibrio con il liquido a una pressione inferiore, laddove la superficie del liquido è concava, come in  $A$ , rispetto a dove è piana, come in  $B$ .

Fermiamo ora l'estremità inferiore del tubo, e innalziamo una parte del liquido del tubo in modo che il livello non raggiunga più il punto  $A$ .

Allora il vapore si condenserà all'interno del tubo, a seguito della concavità della superficie, e questa condensazione continuerà finché il tubo raggiunge il livello  $A$ , lo stesso nel caso del tubo aperto all'estremità inferiore.

Quindi, se in un punto qualunque della superficie di un liquido,  $r$  e  $r'$  sono i raggi principali delle curvature di questa superficie, e se  $\pi$  è la pressione del vapore in equilibrio con una superficie piana del suo liquido alla temperatura data; se infine  $p$  è la pressione del vapore in equilibrio con la superficie curva si avrà

$$p = \pi - \frac{T\sigma}{\rho - \sigma} \left( \frac{1}{r} + \frac{1}{r'} \right)$$

dove  $\sigma$  è la densità del vapore e  $\rho$  quella del liquido.

Se  $h$  è l'altezza alla quale il liquido si innalzerebbe in virtù della curvatura della sua superficie, in un tubo capillare e se  $H$  è l'altezza di una atmosfera del vapore si avrebbe

$$p = \pi \left( 1 - \frac{H}{h} \right)$$

Sir W. Thomson ha calcolato che in un tubo con un raggio di circa un millesimo di millimetro, e nel quale l'acqua si innalzerebbe di circa  $13m$  al di sopra del livello piano, la pressione di equilibrio del valore acqueo sarebbe inferiore a quella che si esercita su una superficie piana di acqua di circa un millesimo del proprio valore.

Egli pensa che è probabile che l'assorbimento dell'umidità dell'aria da parte di sostanze vegetali come il cotone, il panno, ecc. a temperature ben superiori a quella che corrisponde alla rugiada, si può spiegare con la condensazione dell'acqua nei vasi stretti e nelle cellule dei tessuti vegetali.

Nel caso di una bolla sferica di vapore contenuta all'interno dell'acqua, l'aumento o la diminuzione del diametro dipende dalla temperatura e dalla pressione della bolla di vapore; e la condizione perché l'ebollizione possa avvenire, è che la pressione del vapore saturo alla temperatura del liquido superi la pressione effettiva del liquido di una pressione stabilita. Questa pressione è uguale a quella di una colonna di liquido che avrebbe per altezza quella alla quale il liquido si innalzerebbe in un tubo dello stesso diametro della bolla.

Se il liquido contiene un gas qualunque in soluzione, o un liquido più volatile, o se si fa passare dell'aria o del vapore in bolle attraverso il liquido, allora si formeranno delle bolle di diametro osservabile, e l'ebollizione sarà mantenuta dall'evaporazione alla superficie di queste bolle.

Ma se per una ebollizione prolungata, o altrimenti, il liquido è privato di tutta la sostanza più volatile, e se le pareti del recipiente nel quale è contenuto sono di natura tale che il liquido vi aderisce fortemente, (di modo che le bolle che potrebbero formarsi sulla parete si riuniscono sotto forma sferica invece che estendersi), si potrà allora innalzare la temperatura del liquido molto al di sopra del punto di ebollizione, senza che il fenomeno di ebollizione si manifesti, e quando infine l'ebollizione avrà inizio, avverrà in modo quasi esplosivo; e il liquido sarà sollevato violentemente dal fondo del recipiente.

Non si può dire che si conosca esattamente la temperatura più alta alla quale l'acqua possa essere portata senza dar luogo all'ebollizione a pressione atmosferica, poiché ogni perfezionamento nei metodi per liberarsi dell'aria disciolta, ecc., ha permesso sempre di innalzare l'acqua ad una temperatura maggiore. In una esperienza dovuta a Dufour, l'acqua invece di toccare le pareti del recipiente, è versata in una miscela di olio di lino e di olio di chiodi di garofano di circa la stessa densità dell'acqua. In questo modo si possono produrre gocce di liquido che galleggiano ancora nella miscela alla temperatura di  $180^\circ$ . La pressione del vapore acqueo a questa temperatura è di circa  $10 atm$ , o circa  $10^k33$  per centimetro quadrato. Ne segue che la coesione dell'acqua è sufficiente a resistere almeno a questa pressione.

Possiamo così applicare il principio di Sir W. Thomson al fenomeno dell'evaporazione di una piccola goccia liquida. In questo caso la superficie del liquido è convessa, e se  $r$  è il raggio della goccia, si ha

$$p = \pi + T \frac{\tau}{\rho - \sigma} \frac{2}{r}$$

dove  $\pi$  è la pressione del vapore saturo corrispondente alla temperatura data, quando la superficie del liquido è piana, e  $p$  la pressione necessaria per impedire l'evaporazione della goccia. Una goccia d'acqua potrà quindi evaporare in un'aria sufficientemente umida allorché una superficie piana provoca la condensazione del vapore acqueo contenuto nell'aria.

Da ciò segue che se un vapore non contenente alcuna particella solida o liquida, e senza contatto con un corpo solido qualsiasi tranne che con tutti i corpi più caldi del vapore, è raffreddato per espansione, è probabile che, conformemente a quanto suggerito dal Professor Thomson, la temperatura del vapore potrà abbassarsi al di sotto del punto ordinario di condensazione senza che avvenga la condensazione, poiché il primo effetto della

condensazione sarebbe di produrre gocce di liquido estremamente piccole, e queste, come visto, non tendono ad accrescersi, quando il vapore che le circonda non è più che saturo.

La formazione di nuvole per mezzo del vapore avviene spesso molto improvvisamente, come se fosse stata ritardata da qualche causa simile, cosicché, quando alla fine la nuvola si è formata, la condensazione avviene con una grande rapidità, richiamando così il fenomeno inverso dell'ebollizione rapida di un liquido surriscaldato.

Le gocce di acqua di una nuvola, per un motivo identico, non possono conservare la stessa dimensione, anche se non si scontrano tra loro, poiché le più grandi si accrescono per condensazione, di modo che si formano gocce visibili ad occhio nudo semplicemente per condensazione senza che sia necessario spiegarne la formazione tramite la coalescenza delle gocce più piccole.

Finora, non abbiamo considerato l'influenza del calore sul valore della tensione superficiale dei liquidi. In tutti i liquidi analizzati, la tensione superficiale diminuisce al crescere della temperatura; essa è massima al punto di congelamento e nulla al punto critico, dove gli stati gassosi e liquidi sono in continuità.

Ne risulta pertanto che il fenomeno della capillarità è intimamente legato alla discontinuità apparente tra gli stati liquidi e gassosi, e che deve essere studiato tenendo conto delle condizioni di evaporazione e del calore latente. È questo un punto di vista molto importante, che richiede ricerche che possono essere considerate sinora appena iniziate.

Sir W. Thomson ha applicato i principi della termodinamica al caso di una membrana liquida sviluppata sotto l'azione di una certa forza, e ha mostrato che per mantenere costante la temperatura della membrana, bisogna fornire una quantità di calore quasi uguale, in misura dinamica, alla metà del lavoro necessario per estendere la membrana.

Infatti, la terza relazione termodinamica può essere applicata di seguito al caso in questione, sostituendo la tensione superficiale alla pressione e l'area al volume. Troviamo così che il calore latente per unità di area è uguale al prodotto della temperatura assoluta per la diminuzione della tensione superficiale per grado di temperatura. A temperature ordinarie, risulta dalle esperienze, che questo prodotto è circa la metà della tensione superficiale. Ne consegue che il calore di estensione è in misura dinamica circa da metà del lavoro di estensione. Il lettore può anche applicare al caso dell'estensione di una membrana liquida le considerazioni sul calore latente esposte nel capitolo X.

La tabella seguente, tratta dalla memoria di M. Quincke, fa conoscere le tensioni superficiali di diversi liquidi a contatto con l'aria, l'acqua e il mercurio. La tensione è misurata in grammi per metro lineare, e la temperatura è di 20°.

| Liquidi                          | Pesi specifici | tensione della superficie che separa il liquido da |       |          |
|----------------------------------|----------------|--|-------|----------|
|                                  |                | Aria   | Acqua | Mercurio |
| Acqua                            | 1.0            | 8.253  | 0     | 42.58    |
| Mercurio                         | 13.5432        | 55.03  | 42.58 | 0        |
| Solfuro di carbonio              | 1.2687         | 3.274  | 4.256 | 37.97    |
| Cloroformio                      | 1.4878         | 3.120  | 3.010 | 20.71    |
| Alcool                           | 0.7906         | 2.599  | —     | 40.71    |
| Olio d'oliva                     | 0.9136         | 3.760  | 2.096 | 34.19    |
| Trementina                       | 0.8867         | 3.030  | 1.177 | 25.54    |
| Petrolio                         | 0.7977         | 3.233  | 2.834 | 28.94    |
| Acido cloridrico                 | 1.1            | 7.15   | —     | 38.41    |
| Soluzione di iposolfito di sodio | 1.1248         | 7.903  | —     | 45.11    |

Si vede, dalla tabella, che l'acqua, tra tutti i liquidi comuni, ha la tensione superficiale più alta. È molto difficile, per questo motivo, conservare una superficie di acqua pura. Basta toccare una parte qualunque di questa superficie con un bacchetta rivestita di una sostanza grassa, per ridurre notevolmente la sua tensione. La più piccola quantità di qualunque tipo di olio si spande immediatamente sulla superficie e ne modifica completamente la tensione. Da qui l'importanza, in tutte le esperienze sulle tensioni superficiali, che il recipiente sia assolutamente pulito. È una precauzione che è stata ben indicata da M. Tomlinson nelle sue ricerche sulle "figure di coesione dei liquidi".

Quando uno dei liquidi è solubile nell'altro, gli effetti della tensione superficiale sono molto significativi.

Per esempio, se una goccia di alcool è posta sulla superficie di uno strato di acqua di spessore molto piccolo, la tensione si riduce immediatamente a 2,6, là dove l'alcool è puro, e varia da 2,6 a 8,25 dopo questo punto fino ai punti dove l'acqua è pura. Ne risulta che l'equilibrio della superficie è perso, e la membrana superficiale del liquido si mette in movimento, nella direzione dell'alcool, verso l'acqua. Se l'acqua è poco profonda, questo movimento della superficie riguarderà tutta l'acqua e una parte del fondo del recipiente sarà messo a nudo. Si può formare una increspatura sulla superficie dell'acqua esponendo una goccia di etere a una piccola distanza da questa superficie. Il vapore di etere, condensato sulla superficie dell'acqua, è sufficiente a causare la corrente esterna che è stata descritta.

Il vino contiene alcool e acqua, e quando è esposto all'aria, l'alcool evapora più velocemente dell'acqua, di modo che lo strato superficiale diviene meno alcolico. Quando il vino è in un vaso profondo, le forze nell'alcool divengono uguali per diffusione; ma nel caso dello strato di vino di piccolo spessore, che aderisce alle pareti di un bicchiere, il liquido diviene rapidamente meno alcolico. La tensione superficiale aumenta sulle pareti di vetro, e la superficie è attratta dal vino forte al vino debole in contenuto alcolico. Questa è sempre dalla parte superiore e risale sulle pareti di vetro, trattenendo il vino forte fino a che la quantità di liquido diviene così grande che le diverse parti si mescolano e le gocce ridiscendono nel liquido lungo le pareti.

Questo fenomeno, noto sotto il nome di *lacrime del vino*, è stato spiegato per la prima volta secondo questi principi dal professor James Thomson. È a questo fenomeno, probabilmente, che si fa allusione nei Proverbi, XXIII, 31, indicando il vigore del vino. Il movimento cessa in una bottiglia tappata, appena si è formato sufficiente vapore di alcool per fare equilibrio all'alcool liquido contenuto nel vino.

Gli oli grassi hanno una tensione superficiale maggiore dell'essenza di trementina, della benzina o dell'etere. Ne segue che, se esiste macchia di grasso su un pezzo di panno, e se la superficie di questo panno è imbevuta con queste sostanze, la tensione è maggiore dal lato della macchia di grasso, e le parti consistenti in una miscela di benzina e di grasso si muovono nella benzina verso il grasso.

Se, per togliere la macchia, cominciano ad impregnare di benzina il centro di questa macchia, scacciamo il grasso nelle parti pulite del panno. Bisogna, di conseguenza, applicare prima la benzina sul contorno della macchia e avvicinarsi gradualmente al centro mettendo il panno a contatto con una sostanza assorbente, come carta assorbente, di modo che quando il grasso, cacciato dalla benzina, si accumula al centro del panno, esso possa essere assorbito dalla carta assorbente invece di restare sotto forma di sferette sulla superficie, pronte ad espandersi nuovamente nel panno all'evaporarsi della benzina.

Un altro metodo molto efficace per levare macchie di grasso è basato sul fatto che la tensione superficiale di una sostanza diminuisce al crescere della sua temperatura. Applicando di conseguenza un ferro caldo su una parte del panno e della carta assorbente dall'altro lato, il grasso è scacciato principalmente nella carta posta sul lato opposto al ferro caldo.

## ELASTICITÀ E VISCOSITÀ

## Tensioni e deformazioni

Quando la forma di un sistema collegato si modifica a piacere, questa variazione di forma è detta *deformazione*. La forza (o il sistema di forze) è detta *tensione* (*stress*) corrispondente alla deformazione. Vi sono parecchie specie di deformazioni e altrettante tensioni corrispondenti.

Il solo caso considerato sinora è quello nel quale le tensioni nella direzione di tre assi sono uguali. In questo caso, si dice che vi è una *pressione idrostatica*. È la sola tensione che possa esistere in un fluido a riposo.

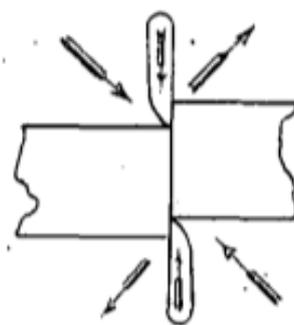


FIGURA 21.0.1.

Fig. 44.

Vi è una categoria molto importante di tensioni che si chiama tensione di *trazione*: queste sono due tensioni longitudinali uguali, essendo l'una una tensione e l'altra una pressione che agiscono lungo direzioni tra loro perpendicolari. Quando si impiega una coppia di scalpelli per tagliare qualche cosa, le due parti offrono una resistenza di taglio sulla materia che le separa e tendono a far scivolare una parte sull'altra.

Dobbiamo ora studiare le proprietà dei corpi quando sono sottoposti a diversi tipi di tensione.

Un corpo che, sottoposto a una tensione, non subisce una deformazione, è detto un corpo *perfettamente solido*. Non esistono simili corpi, e questa definizione serve solo a far conoscere ciò che si intende per solido perfetto.

Un corpo che, sottoposto a una tensione data, a una certa temperatura, subisce una deformazione limitata, qualunque sia la durata della tensione, è detto corpo perfettamente elastico nei casi in cui questa deformazione scompare completamente quando l'effetto cessa di agire.

I gas e i liquidi e forse la maggior parte dei solidi sono perfettamente elastici sotto l'azione di tensioni uniformi in tutte le direzioni, ma non si è ancora trovato un corpo perfettamente elastico sotto l'azione di tensioni di trazione, tranne, forse, quando queste tensioni sono molto piccole.

Supponiamo ora che tensioni di questo tipo, ma di intensità crescente siano esercitate in successione su un corpo. Dopo un certo tempo il corpo riprende la sua forma originaria, alla scomparsa della tensione ed è perfettamente elastico sotto la sua azione.

Ma se si constata che la forma del corpo è modificata in maniera permanente quando la tensione supera un certo valore, si dice che è *molle* o *plastico*, e lo stato del corpo quando la modifica sta per avvenire, è detta *limite di elasticità perfetta*.

Se la tensione è aumentata fino ad ottenere una rottura, o quando il corpo cede in altro modo, il valore della tensione è detto la *Resistenza* del corpo a questa specie di tensione.

Se la rottura ha luogo prima che si produca una deformazione permanente, si dice che il corpo è *fragile*.

Quando la tensione, mantenuta costante, produce una deformazione o uno spostamento che invece di ridursi dopo un certo tempo, aumenta continuamente con il tempo, si dice che il corpo è *viscoso*.

Quando questa deformazione progressiva si produce solo con tensioni che superano un dato valore, il corpo è detto corpo solido, per quanto molle sia.

Quando la più piccola tensione, agendo per un tempo sufficientemente lungo, produce una deformazione indefinitamente crescente, il corpo deve essere visto come un fluido viscoso, per quanto rigido possa essere.

Anche una candela di sego è molto più molle di un bastone di cera lacca; ma se la candela e il bastone di cera sono posti orizzontalmente tra due sostegni, il bastone di cera si piegherà, in poche settimane in estate, sotto l'azione del proprio peso, mentre la candela resterà rettilinea. La candela è di conseguenza un corpo solido molle, e la cera lacca, un fluido molto viscoso.

Ciò che caratterizza un solido è che la sua deformazione avviene solo sotto l'azione di una forza che supera un certo valore, e che questa deformazione è immediata. Nel caso di un fluido viscoso è il *tempo* che è necessario per compiere la deformazione, e se il tempo è sufficientemente lungo la più piccola forza produrrà un effetto evidente, che, per essere prodotto immediatamente richiederebbe l'applicazione di una forza molto grande.

Così la resina che giace ai piedi di un albero può essere assai dura tanto da non poter lasciare un'impronta appoggiandovi il ginocchio; tuttavia, a lungo andare, questo blocco si affloscerà da solo, sotto il proprio peso, e colerà alla base della collina, come farebbe un corso di acqua.

M. F. Kohlrausch ha riconosciuto che una fibra di vetro si torce sempre più, sottoponendola a una piccola forza di torsione tramite l'azione terrestre su una piccola calamita sospesa alla fibra. Ho constatato dei cambiamenti lenti nella torsione di un filo di acciaio, cambiamenti che si produrrebbero in alcuni giorni dopo l'ottenimento della torsione permanente e sir William Thomson ha studiato su altri metalli fatti analoghi, cioè aspetti di viscosità.

Vi sono quindi esempi di viscosità tra i corpi molto rigidi.

Tornando all'esempio della resina: possiamo mescolarla in proporzioni diverse con il catrame in modo da formare una serie continua di composti, passando dallo stato solido apparente della resina, allo stato fluido del catrame, potendo quest'ultimo essere considerato come tipo di fluido viscoso. Mescolando il catrame con l'essenza di trementina, la viscosità si riduce ancora, e potremo così formare una serie di fluidi di viscosità sempre minore, finché otteniamo fluidi più mobili come l'etere.

### DEFINIZIONE DEL COEFFICIENTE DI VISCOSITÀ

Consideriamo uno strato di una certa sostanza di spessore  $c$  e contenuto tra il piano orizzontale fisso  $AB$  e il piano  $CD$ , che si muove in senso orizzontale da  $C$  verso  $D$ , con velocità  $V$ . Supponiamo che questa sostanza sia anche in movimento; lo strato a contatto con  $CD$  si muove con velocità  $V$ , mentre la velocità di uno strato intermedio qualunque è proporzionale alla sua altezza al di sopra di  $AB$ .

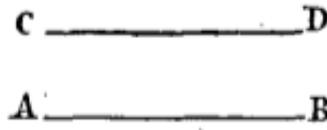


FIGURA 21.0.2.

Fig. 45.

La sostanza in questione subisce una tensione di trazione e la velocità secondo la quale questa tensione aumenta è misurata dalla velocità  $V$  del piano superiore divisa per la distanza  $c$ , tra i piani, o  $\frac{V}{c}$ .

La forza  $F$  o tensione di taglio, è misurata dalla forza orizzontale esercitata dalla sostanza sull'unità di area di uno dei piani, agendo da  $A$  verso  $B$  sul piano inferiore, e da  $D$  verso  $C$ , sul piano superiore.

Il rapporto tra questa forza e la velocità di accrescimento della tensione di trazione è detto il coefficiente di viscosità, e si rappresenta con il simbolo  $\mu$ . Possiamo pertanto scrivere

$$F = \mu \frac{V}{c}$$

Se  $R$  è il valore della tensione che agisce su un'area rettangolare di lunghezza  $a$  e di larghezza  $b$ , si ha

$$R = abF = \mu \frac{ab}{c} V$$

da cui

$$\mu = \frac{Rc}{Vab}$$

Se  $v, a, b, c$  sono ciascuno uguale all'unità si ha allora

$$\mu = R$$

DEFINIZIONE. La viscosità di una sostanza è misurata dalla forza tangenziale sull'unità di area di uno dei due piani posti a distanza unitaria, dove uno dei due piani è fermo, mentre l'altro si muove con velocità unitaria.

Si possono facilmente determinare le dimensioni di  $\mu$ . Se  $R$  è la forza che determinerebbe una certa velocità  $v$  nella massa  $u$ , nel tempo  $t$ , si ha allora

$$R = \frac{Mv}{t}$$

e

$$\mu = \frac{Mvc}{tVab}$$

Qui  $a, b, c$ , sono linee e  $V$  e  $v$  velocità di modo che le dimensioni di  $\mu$  sono  $[ML^{-1}T^{-1}]$  dove  $M, L, T$  sono le unità di massa, lunghezza e tempo.

Quando vogliamo esprimere le forze assolute messe in gioco dalla viscosità di una sostanza, dobbiamo impiegare l'unità ordinaria di massa (libra, grano o grammo); ma se vogliamo solo studiare il movimento della sostanza viscosa, è più comodo prendere come unità di massa, quella dell'unità di volume della sostanza stessa. Se  $\rho$  è la densità della sostanza, o la massa dell'unità di volume, la viscosità  $\nu$  misurata cinematicamente è legata a  $\mu$ , il suo valore misurato dinamicamente, dalla relazione

$$\mu = \nu\rho$$

Le dimensioni di  $\nu$ , coefficiente cinematico di viscosità, sono  $[L^2T^{-1}]$ .

Ricerche sul valore della viscosità sono state compiute sui solidi da Sir W. Thomson, sui liquidi da Poiseuille, Graham, O. E. Meyer e Helmholtz, e sui gas da Graham, Stokes, O. E. Meyer e da me.

Ho trovato che il valore di  $\mu$  per l'aria a  $0^\circ$  è

$$\mu = 0.0001878 (1 + 0.00366\theta)$$

essendo le unità il centimetro, il grammo e il secondo.

In misure inglesi, impiegando come unità il piede, il grano, il secondo e la scala Fahrenheit, questa formula diviene:

$$\mu = 0.000179 (461 + \theta)$$

La viscosità  $\mu$  è proporzionale alla temperatura assoluta, e indipendente dalla pressione, restando la stessa sotto una pressione di un centimetro e sotto quella di 50 *cm* di mercurio. Si vedrà il significato di questo risultato notevole quando vedremo la teoria molecolare dei gas.

La misura cinematica della viscosità si trova dividendo  $\mu$  per la densità. Essa è pertanto direttamente proporzionale al quadrato della temperatura assoluta e inversamente proporzionale alla pressione.

Il valore di  $\mu$  per l'idrogeno è inferiore alla metà di quello dell'aria. L'ossigeno, d'altro canto, ha una viscosità maggiore di quella dell'aria.

**Applicazioni alle nubi, polveri, ecc.** Risulta dai calcoli del professor Stokes, combinati con il valore della viscosità dell'aria espressa da un valore più elevato, che una goccia d'acqua scendendo attraverso l'aria di densità mille volte minore di quella dell'acqua (possiamo supporre che questo sia il caso all'altezza ordinaria di una nube) cadrebbe con una velocità di circa due centimetri al secondo se il suo diametro fosse uguale a 1/40 di millimetro.

Se questo diametro fosse ancora dieci volte più piccolo, la velocità di caduta sarebbe cento volte inferiore, cioè di dodici millimetri al minuto. Se una nube è formata da piccole goccioline di acqua di queste dimensioni, il loro movimento nell'aria sarà così lento, che sfuggirà all'osservazione, e il moto della nube, per quanto osservabile, sarà quello del moto dell'aria in questo luogo. Infatti, la caduta attraverso l'aria di particelle molto piccole, come le sottili goccioline di vapore o di cascate, e di tutti i tipi di polvere e di fumo è un fenomeno che avviene sempre con lentezza, e la durata della caduta da un'altezza data, varia in proporzione inversa alle dimensioni delle particelle, a densità e forma costanti.

Se tuttavia una nube di polvere sottile contiene tante particelle che la massa di un piede cubico d'aria carica di polvere è sensibilmente maggiore di quella di un piede cubico di aria pura, l'aria con la polvere scenderà in massa al di sotto del livello dell'aria pura, come farebbe un fluido di maggiore densità; è così che una camera può contenere nella parte inferiore, aria carica di polvere, separata da una superficie dal livello dell'aria pura posta la di sopra di essa.

Vi sono tipi di nebbia la cui densità è maggiore di quella dell'aria pura nelle vicinanze, e queste nebbie si disperdono verso il basso, formando per così dire laghi che si propagano nelle vallate come farebbero i corsi d'acqua. D'altro canto, la densità media di una nube può essere minore di quella dell'aria circostante, e in questo caso, la nube si alzerà.

Nel caso del fumo, contemporaneamente l'aria e le particelle di carbone sono scaldate dal fuoco, prima di sfuggire nell'atmosfera, ma indipendentemente da questa azione di riscaldamento, se il sole irraggia su una nube di polvere o di fumo, le particelle solide assorbono il calore, che comunicano poi all'aria che le circonda; è così che, benché le stesse particelle siano molto più dense dell'aria vicina, possono trasmettere alla nube che esse formano, abbastanza calore da renderle più leggera dell'aria pura circostante.

Nel caso di una nube formata da particelle d'acqua, oltre questo fenomeno, se ne produce un altro, che dipende dall'evaporazione alla superficie delle goccioline. Il vapore acqueo è molto meno denso dell'aria, e l'aria umida è più leggera dell'aria secca alla stessa temperatura e pressione. Ora, le goccioline di cui è formata la nube rendono l'aria umida, e la densità media della nube può così divenire inferiore a quella dell'aria circostante, di modo che la nube si alzerà, come nel caso precedente.

## TEORIA MOLECOLARE DELLA STRUTTURA DEI CORPI

Abbiamo già mostrato che il calore è una forma di energia, e che quando un corpo è caldo, possiede una riserva di energia di cui almeno una parte può poi essere messa sotto forma di lavoro misurabile.

L'energia ci è nota sotto due forme. Una di queste è l'*energia cinetica* o di movimento. Un corpo in movimento possiede una energia cinetica che deve trasferire a qualche altro corpo prima di passare allo stato di riposo. È la forma fondamentale di energia. Quando abbiamo acquisito la nozione di materia in movimento, e sappiamo ciò che si intende per energia di questo movimento, *siamo incapaci* di andare oltre, e di immaginare che una qualunque aggiunta alle nostre conoscenze possa spiegare l'energia di movimento, o darci una conoscenza più completa di quella che già possediamo.

Un corpo può ancora possedere energia sotto un'altra forma. Questa energia dipende non dallo stato del corpo, ma dalla sua posizione rispetto ad altri corpi.

È quella che si chiama *energia potenziale*. Il contrappeso in piombo di un pendolo, quando è ricaricato, possiede una energia potenziale che perde quando ridiscende, energia che è spesa per far funzionare il pendolo. Questa energia dipende non dal pezzo di piombo, considerato come tale, ma dalla posizione del piombo rispetto ad un altro corpo - la terra, che lo attrae.

In un orologio, quando è caricato, la grande molla ha una energia potenziale che serve a far girare le lancette dell'orologio. Questa energia proviene dall'arrotolamento della molla, operazione nella quale si cambia la posizione relativa delle sue parti. Nei due casi, finché il pendolo o l'orologio non sono messi in moto, l'esistenza dell'energia potenziale, sia nel contrappeso del pendolo, sia nella molla dell'orologio, non è accompagnata da nessun movimento osservabile. Dobbiamo quindi ammettere che l'energia potenziale può esistere in un corpo o in un sistema di corpi in cui tutte le parti sono a riposo.

Bisogna osservare, tuttavia, che il progresso della scienza apre continuamente nuove visioni sulle forme e sulle relazioni tra diverse specie di energia potenziale e che gli scienziati, lungi dal ritenere la loro conoscenza dell'energia potenziale perfetta e completa, cercano sempre di spiegare le diverse forme dell'energia potenziale; e se queste spiegazioni non possono, in qualche caso, essere ammesse, ciò non dipende dal fatto che non servono ulteriori spiegazioni, ma che la spiegazione è insufficiente.

Dobbiamo ora ricercare a quale di queste due forme di energia bisogna riferire il calore, così come esiste nei corpi caldi. Un corpo caldo è come una molla arrotolata, priva di moto effettivo ma in grado di generare movimento nelle condizioni opportune. Oppure è come un volano che deriva la sua enorme potenza dal movimento osservabile di cui è dotato.

È chiaro che un corpo può essere caldo, senza che si abbia parvenza di moto, sia del corpo considerato come tutt'uno, sia delle sue parti le une rispetto alle altre. Se quindi il calore del corpo riguarda un certo movimento, questo deve animare parti del corpo troppo piccole per essere avvertite separatamente e gli spostamenti si devono produrre in ambiti così ristretti da non poter scoprire la perturbazione prodotta da una qualunque parte.

Nei corpi che, sotto il massimo ingrandimento del microscopio, non presentano alcuna traccia visibile di cambiamento interno, la prova dell'esistenza di una condizione di movimento confrontabile tramite la velocità al moto dei treni a rotaia, deve essere ben forte affinché si consenta di ammettere che il calore è una forma di movimento.

Esaminiamo quindi l'ipotesi alternativa e ammettiamo che il calore sia un'energia potenziale o, in altre parole, che il corpo caldo sia in condizioni di riposo, ma che questa condizione dipende dall'antagonismo di forze in equilibrio, equilibrio che sussiste per così a lungo che tutti i corpi circostanti sono alla stessa temperatura. Ne segue che se questo equilibrio scompare, le forze sono in grado di mettere il corpo in movimento. Ma bisogna osservare che l'energia potenziale dipende essenzialmente dalla posizione relativa delle parti del sistema nel quale esso esiste, e che questa energia non si può trasformare in un modo qualunque senza alcun cambiamento nella posizione relativa di queste parti. Così quindi, ogni trasformazione di energia potenziale implica qualche tipo di movimento. Ma sappiamo che quando un corpo o un sistema è più caldo di un altro, del calore passa dal corpo più caldo a quello più freddo, sia per conduzione, sia per irraggiamento. Supponiamo che lo scambio avvenga per irraggiamento; qualunque sia la teoria che associamo al soggetto che costituisce l'irraggiamento, è chiaro che esso consiste in un movimento di qualche tipo, sia nella emissione di particelle di una sostanza detta calorico attraverso lo spazio intermedio, sia in un moto ondulatorio che si propaga nel mezzo che riempie questo spazio. Nei due casi, durante l'intervallo che trascorre tra il momento in cui il calore abbandona il corpo caldo e quello in cui raggiunge il corpo freddo, la sua energia esiste, nello spazio intermedio, sotto forma di un movimento di

materia.

Ne segue che, sia che consideriamo l'irraggiamento come dovuto all'emissione di calorico materiale, sia consistente di vibrazioni di un certo mezzo, la superficie esterna di un corpo caldo deve essere in condizioni di movimento, purché vi sia un corpo freddo qualunque nelle vicinanze per ricevere la radiazione emessa. Ma non abbiamo alcun motivo di credere che la presenza di un corpo freddo sia essenziale all'irraggiamento di un corpo caldo. Qualunque sia il modo secondo il quale il corpo caldo emette il proprio calore, questo modo deve dipendere solo dallo stato del corpo caldo, e non dall'esistenza di un corpo freddo a distanza, di modo che, anche se tutti i corpi in uno spazio chiuso fossero ugualmente caldi, ognuno di essi emetterebbe calore per irraggiamento; e il motivo per il quale ogni corpo mantiene la propria temperatura, è che riceve da altri corpi esattamente lo stesso calore che emette. Questo è infatti il fondamento della *teoria degli scambi* di Provost. Dobbiamo quindi ammettere che in ogni punto della superficie di un corpo caldo, vi è un irraggiamento di calore, e di conseguenza uno stato di moto delle parti superficiali del corpo. Ma questo movimento non può essere visto con alcun metodo diretto di osservazione, e di conseguenza il semplice fatto che un corpo appaia a riposo non può essere considerato come una prova che le sue particelle non siano in condizioni di movimento.

Da ciò segue che una parte almeno dell'energia di un corpo caldo deve provenire dal movimento delle sue particelle, o dall'energia cinetica.

La conclusione alla quale giungiamo, che una parte molto significativa dell'energia di un corpo caldo esiste sotto forma di movimento, diverrà più evidente quando considereremo l'energia termica dei gas.

Ogni corpo caldo possiede quindi un certo movimento. Dobbiamo ora individuare la natura di tale movimento. Non è certamente un movimento indefinito del corpo in una direzione, poiché per quanto piccolo divenga il volume per effetto di una forza meccanica, ogni particella visibile si troverà in apparenza nello stesso posto, per quanto grande sia l'incremento della sua temperatura. Il movimento che chiamiamo calore deve pertanto essere un moto di particelle molto piccole per essere osservabili individualmente, i movimenti di diverse particelle nello stesso momento devono essere in direzioni diverse, e il moto di una particella qualunque deve, almeno nei corpi solidi, essere di natura tale che, qualunque sia la velocità, questa particella non si sposti mai di una distanza osservabile dai nostri sensi.

Siamo quindi giunti a questa nozione che i corpi sono composti di un grande numero di piccole particelle che, singolarmente, possiedono un movimento. Chiameremo una qualunque di queste particelle una molecola del corpo. Si può pertanto definire una molecola, come una piccola massa di materia che rimane concentrata, durante gli spostamenti che la molecola subisce quando il corpo di cui fa parte è caldo.

La teoria nella quale si suppone che i corpi consistano in raggruppamenti di un numero determinato di molecole è detta *teoria molecolare* della materia. Nella teoria opposta, si ammette che, per quanto piccole siano le parti ottenute dividendo un corpo, ogni parte mantiene tutte le proprietà del corpo. È la teoria della divisibilità infinita della materia. Noi affermiamo nella teoria molecolare che vi sia un limite assoluto alla divisibilità della materia; ciò che sosteniamo è che dopo aver diviso un corpo in un certo numero finito di parti costituenti dette molecole, una ulteriore suddivisione di queste molecole le priverebbe delle proprietà che danno origine ai fenomeni osservati nel corpo.

L'opinione che le proprietà osservate nei corpi a riposo apparente sono dovute a molecole impercettibili animate di un movimento rapido è stata espressa da Lucrezio.

Daniel Bernouilli è stato il primo a suggerire che la pressione dell'aria è dovuta all'urto di queste particelle contro le pareti del contenitore; ma fece compiere assai pochi progressi alla teoria che suggerì.

Lesage e Prévost di Ginevra, e in seguito Herapath nella sua *"Fisica matematica"* hanno fatto conoscere parecchie importanti applicazioni di questa teoria.

Il Dottor Joule, nel 1848, spiegò la pressione dei gas tramite l'urto delle loro molecole e calcolò la velocità che dovevano possedere per produrre la pressione osservata.

Krönig richiamò l'attenzione su questa spiegazione dei fenomeni che i gas presentavano.

È tuttavia al professor Clausius che dobbiamo lo sviluppo recente della teoria dinamica dei gas. Dopo che ha trattato questo argomento, molti scienziati hanno fatto compiere un grande progresso a questo ramo della fisica. Proverò a dare una traccia dello stato attuale della teoria.

Tutti i corpi consistono di un numero finito di piccole particelle dette molecole. Ogni molecola si compone di una quantità determinata di materia, che è esattamente la stessa per tutte le molecole della stessa sostanza. Il modo secondo il quale la materia della molecola è aggregata è anche lo stesso per tutte le molecole della stessa sostanza.

Una molecola può comprendere parecchie parti distinte di materia, unite da un legame chimico, e può essere messa in vibrazione, in rotazione o assumere un altro moto relativo, ma tale che le diverse parti della molecola non si separino, e la nostra teoria considera l'insieme di queste parti diverse come una sola molecola.

Le molecole di tutti i corpi sono in uno stato di continua agitazione. Più un corpo è caldo, più fortemente le sue molecole sono agitate. Nei corpi solidi, una molecola, sebbene animata di un moto continuo, non si sposta mai oltre una certa distanza molto piccola, dalla sua posizione iniziale. Il cammino che essa descrive è racchiuso in uno spazio molto piccolo.

Nei fluidi, al contrario, non esiste alcuna restrizione di questo tipo al movimento delle molecole. È vero che

la molecola non può in genere spostarsi senza che a una piccola distanza il suo moto sia modificato da un urto con qualche altra molecola; ma dopo questo urto, non vi è nulla che obblighi la molecola a ritornare al suo punto di partenza o a continuare il suo cammino in una nuova regione. Di conseguenza nei fluidi, il percorso seguito dalla molecola non è racchiuso in una regione limitata, come nel caso dei corpi solidi, ma si può estendere a una qualunque parte dello spazio occupato dal fluido.

I fenomeni reali di diffusione, nello stesso tempo nei liquidi e nei gas, forniscono la prova più convincente che i corpi consistono di molecole in uno stato perpetuo di agitazione.

Ma quando applichiamo i metodi della dinamica alla ricerca delle proprietà di un sistema comprendente un grande numero di piccoli corpi in movimento, la somiglianza di un tale sistema con un corpo gassoso diviene ancora più evidente.

Proverò a far conoscere ciò che si sa di un simile sistema, evitando gli sviluppi matematici non essenziali.

## TEORIA CINETICA DEI GAS

Si suppone che un corpo gassoso consiste di un grande numero di molecole che si muovono con una grande velocità. Durante la maggior parte del loro cammino, queste molecole non sono sottoposte ad alcuna forza misurabile, e si muovono di conseguenza in linea retta con una velocità costante. Quando due molecole giungono ad una certa distanza l'una dall'altra, si ha un'azione reciproca, azione che si può confrontare con l'urto di due palle da biliardo. Il percorso di ogni molecola è modificato e assume direzioni diverse. Ho concluso da alcune mie esperienze che l'urto tra due bocce sferiche rigide non esprime una esatta rappresentazione di ciò che avviene nell'urto tra due molecole. Si otterrà una migliore rappresentazione supponendo che le molecole agiscano l'una sull'altra in un modo meno improvviso, di modo che la loro azione reciproca duri un tempo finito, durante la quale il centro delle molecole si avvicini per poi allontanarsi.

Designeremo questa azione reciproca sotto il nome di *urto* tra due molecole, e chiameremo il percorso di una molecola tra un urto e il successivo, il *libero cammino* della molecola. Nei gas ordinari il moto libero di una molecola occupa molto più tempo degli urti. All'aumentare della densità del gas, la traiettoria libera diminuisce in lunghezza, e nei liquidi alcune parti del cammino percorso da una molecola non può essere considerato come una traiettoria libera.

In un urto tra due molecole, poiché la forza dell'urto deriva solo dai due corpi, sappiamo che il movimento del centro di gravità dopo l'urto rimane lo stesso di quello prima dell'urto. Sappiamo anche, dal principio di conservazione dell'energia, che la velocità di ogni molecola rispetto al centro di gravità non è mutata, in modulo, ma solo in direzione.

Supponiamo ora che vi sia un grande numero di molecole in movimento, contenute in un recipiente le cui pareti restituiscano alle molecole l'energia che esse cedono nell'urto, di modo che l'energia totale del sistema delle molecole non sia modificato. La prima cosa da sottolineare in un tale sistema in moto, è che anche se le molecole hanno inizialmente velocità uguali, gli urti creeranno una diversità tra le velocità, e questa distribuzione ineguale di velocità si modificherà continuamente.

Ogni molecola cambierà contemporaneamente la sua direzione e la sua velocità ad ogni urto; e siccome non supponiamo che si registrino le particolarità di ogni urto, questi cambiamenti di direzione ci appariranno molto irregolari se potessimo seguire il moto di una molecola. Se tuttavia, consideriamo l'insieme del sistema, e se facciamo la statistica dei movimenti raggruppando le molecole, secondo la velocità che esse possiedono in un istante dato, osserveremo una regolarità particolare nelle proporzioni del numero totale di molecole che entrano in ciascuno di questi gruppi.

E qui, tengo a sottolineare che se adottiamo questo metodo statistico che consiste nel tener conto del numero medio dei gruppi di molecole classificate secondo le loro velocità, abbandoniamo il metodo cinetico preciso nel quale si tiene un conto esatto delle circostanze che accompagnano gli urti successivi di ogni particolare molecola. È quindi possibile arrivare a risultati che, se rappresentano fedelmente i fatti quando si tratta di masse gassose comuni, cesserebbero di essere applicabili al caso dove i nostri sensi e i nostri strumenti avrebbero difficoltà nel discernere e valutare ogni molecola, e a seguirla in tutto il suo percorso.

È così che una teoria degli effetti dell'educazione, teoria stabilita dopo uno studio fatto sui registri scolastici, sui quali non si trova alcun nome proprio, potrebbe non concordare con l'esperienza del maestro di scuola che è in grado di seguire il percorso degli studi di ogni allievo in particolare.

La distribuzione delle molecole in classi corrispondenti alla loro velocità segue esattamente la stessa legge matematica della distribuzione delle osservazioni secondo l'importanza degli errori, legge che è esposta nella teoria degli errori della misura. La distribuzione dei punteggi fatti su un bersaglio secondo la loro distanza dal centro del bersaglio è sottoposta pure alla stessa legge, purché si sia lanciato un grande numero di colpi da parte di persone con la stessa abilità.

Abbiamo anche incontrato la forma matematica che esprime questa legge nel caso in cui il calore di uno strato caldo si diffonde per conduzione. Soprattutto dove, nei fenomeni fisici, esistono delle cause sulle quali non abbiamo alcun controllo, e che producono una distribuzione di particelle materiali, o uno scarto tra le

osservazioni e i valori esatti, o una diffusione di velocità o di calore, si vede apparire l'espressione matematica esponenziale in questione.

Ne risulta quindi che, delle molecole che compongono il sistema, qualcuna si muove molto lentamente, un piccolo numero ha enormi velocità, e la maggior parte ha velocità intermedie e che per confrontare un tale sistema con un altro, il metodo migliore consiste nel confrontare le velocità quadratiche medie. La radice quadrata di questa quantità è detta *la velocità corrispondente alla media dei quadrati*.

### DISTRIBUZIONE DELL'ENERGIA CINETICA TRA DUE GRUPPI DIVERSI DI MOLECOLE

Se due gruppi di molecole in movimento con masse diverse sono contenute nello stesso recipiente, esse scambieranno le loro energie grazie agli urti tra le rispettive molecole, finché le energie cinetiche medie delle molecole di ogni gruppo saranno uguali. Ciò risulta dagli stessi ragionamenti che determinano le leggi della distribuzione delle velocità in un gruppo semplice di molecole.

Da ciò, se le masse di ogni tipo di molecole sono  $M_1$  e  $M_2$  e se le loro velocità sono  $V_1$  e  $V_2$ , si ha:

$$(22.0.1) \quad M_1 V_1^2 = M_2 V_2^2$$

La quantità  $\frac{1}{2} M_1 V_1^2$  è detta *l'energia cinetica media di agitazione di una molecola*. Ritorneremo su questo punto quando tratteremo della legge di Gay-Lussac relativa ai volumi dei gas.

**ENERGIA CINETICA INTERNA DI UNA MOLECOLA.** Se una molecola fosse un punto matematico dotato di inerzia e di forze attrattive e repulsive, la sola energia che potrebbe possedere sarebbe quella dovuta a un moto traslatorio. Ma è un corpo composto da certe parti e avente una certa dimensione; queste parti possono avere, relativamente le une alle altre, moti di rotazione o di vibrazione, indipendenti dal moto del centro di gravità della molecola. Dobbiamo quindi ammettere che una parte dell'energia cinetica di una molecola può dipendere dal moto relativo delle sue parti. La chiameremo *energia interna* per distinguerla dall'energia dovuta allo spostamento dell'insieme della molecola. Il rapporto tra l'energia interna e l'energia di agitazione, può essere diverso nei diversi gas.

**DEFINIZIONE DELLA VELOCITÀ DI UNA MASSA GASSOSA IN MOVIMENTO.** È evidente che se un gas consiste di un grande numero di molecole che si muovono in tutte le direzioni, non possiamo identificare la velocità di una particolare molecola con quella che siamo abituati a considerare come la velocità della massa gassosa.

Sia il caso di un gas racchiuso in un recipiente per un tempo sufficiente affinché la distribuzione delle velocità raggiunga il suo stato normale. Questo gas, secondo le nozioni ordinarie, è a riposo, sebbene le molecole di cui è composto possono muoversi in tutte le direzioni.

Consideriamo un'area piana qualunque all'interno del fluido. Questa superficie immaginaria è senza influenza sul moto delle molecole; alcune molecole la attraversano in una direzione; altre la attraversano in un'altra direzione; ma è evidente, poiché il gas non tende ad accumularsi da una parte piuttosto che da un'altra, che passa esattamente lo stesso numero di molecole in entrambi i sensi.

È chiaro che se il recipiente, invece di essere a riposo, si muovesse di moto uniforme, un numero uguale di molecole passerebbe in ogni direzione, attraverso una superficie qualunque, fissa rispetto al recipiente. Di conseguenza, se un gas è in moto, e se la velocità di una superficie concorde in dimensione e direzione con quella del gas, lo stesso numero di molecole passerà attraverso questa superficie, in ogni direzione, positiva e negativa.

Ciò porta alla seguente definizione della velocità di una massa gassosa:

Se si determina il moto del centro di gravità di tutte le molecole in una piccola regione attorno a un punto dato della massa gassosa, la velocità di questa porzione della massa del gas, è la velocità del centro di gravità di tutte le molecole che questa porzione comprende.

È questo che significa il moto di un gas nel linguaggio comune. Oltre questo moto, vi sono due altri tipi di moto considerati nella teoria cinetica dei gas.

Il primo è il moto di agitazione delle molecole. È il movimento, finora invisibile (non osservabile) della molecola considerata come un tutt'uno. La sua traiettoria si compone di linee rette dette traiettorie libere, interrotte dagli urti tra molecole diverse.

La velocità del centro di gravità di una molecola è la risultante della velocità del gas e della velocità di agitazione della singola molecola ad un istante dato. La velocità di una parte costitutiva di una molecola è la risultante della velocità del suo centro di gravità, e della velocità di questa parte costitutiva rispetto al centro di gravità della molecola.

### TEORIA DELLA PRESSIONE DI UN GAS

Consideriamo due parti di gas separate da una superficie piana, che si muove con la stessa velocità del gas. Abbiamo visto che in questo caso il numero di molecole che passa attraverso il piano nei due versi opposti è uguale.

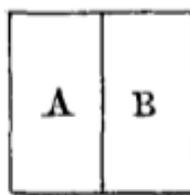


FIGURA 22.0.1.

Fig. 45.

Ogni molecola, attraversando il piano dalla regione  $A$  alla regione  $B$ , entra nella seconda regione nello stesso stato in cui ha abbandonato la prima.

Essa trasporta di conseguenza nella regione  $B$ , non solo la sua massa, ma anche il suo momento e la sua energia cinetica. Di conseguenza, se consideriamo in una direzione data e in un istante qualunque il momento delle particelle della regione  $B$ , questa grandezza sarà modificata tutte le volte che una molecola attraverserà il limite, introducendo così un nuovo momento molecolare.

Consideriamo ora tutte le molecole la cui velocità differisce di una certa quantità  $c$  da una velocità data avente come componente  $u$  nella direzione perpendicolare al piano, e da  $A$  verso  $B$ , e  $v$  e  $w$  saranno le componenti nelle altre due direzioni parallele al piano. Sia  $N$  il numero di molecole per unità di volume la cui velocità è compresa tra questi estremi, e sia  $M$ , la massa di ogni molecola.

Il numero di molecole che attraverserà l'unità di area del piano da  $A$  a  $B$ , nell'unità di tempo sarà

$$Nu$$

Il momento di ognuna di queste molecole nella direzione  $AB$ , è uguale a

$$Mu$$

Di conseguenza, l'aumento, nella regione  $B$ , del momento lungo questa direzione, è uguale a

$$MNu^2$$

Poiché questo bombardamento della regione  $B$  non genera il moto del gas, bisogna che venga esercitata una pressione sul gas dalle pareti del recipiente, e il valore di questa pressione per unità di superficie è uguale a  $MNu^2$ .

La regione  $A$  perde un momento positivo, nella stessa proporzione, e per mantenere l'equilibrio, bisogna che vi sia sulla superficie della regione  $A$  una pressione uguale a  $MNu^2$  per unità d'area.

Finora, abbiamo considerato solo un solo gruppo di molecole, la cui velocità è compresa tra i limiti dati. A ogni gruppo di questo tipo, che determina la pressione nella direzione  $AB$  sulla superficie che separa  $A$  da  $B$ , corrisponde una grandezza della forma  $MNu^2$ , dove  $N$  è il numero di molecole nel gruppo, e  $u$  è la velocità di ogni molecola nella direzione  $AB$ . Le altre componenti della velocità non esercitano influenza sulla pressione in questa direzione.

Per trovare la pressione totale, bisogna trovare la somma di tutte le espressioni della forma

$$MNu^2$$

per tutti i gruppi di molecole del sistema. Possiamo scrivere questa risultante nel modo seguente

$$p = MN\overline{u^2}$$

dove ora  $N$  indica il numero totale di molecole nell'unità di volume, e  $\overline{u^2}$  denota il valore medio di  $u^2$  per tutte queste molecole. Ma se  $V^2$  è il quadrato della velocità, senza tener conto della direzione, si ha

$$V^2 = u^2 + v^2 + w^2$$

dove  $u, v, w$  sono le componenti nelle direzioni ad angolo retto. Di conseguenza se  $\overline{u^2}, \overline{v^2}, \overline{w^2}$  indicano le medie dei quadrati di queste componenti, e  $\overline{V^2}$  la media della risultante si ha

$$\overline{V^2} = \overline{u^2} + \overline{v^2} + \overline{w^2}$$

Quando, come in ogni gas a riposo, le pressioni sono uguali in tutte le direzioni, si ha

$$\overline{u^2} = \overline{v^2} = \overline{w^2}$$

e di conseguenza

$$\overline{v^2} = 3\overline{u^2}$$

Da ciò segue che la pressione di un gas è data dalla formula:

$$(22.0.2) \quad p = \frac{1}{3}MN\overline{V^2}$$

dove  $M$  è la massa di ogni molecola,  $N$  il numero di molecole nell'unità di volume, e  $\overline{V^2}$  la media dei quadrati delle velocità.

In questa espressione figurano due quantità che non sono mai state misurate direttamente, la massa di una molecola e il numero delle molecole nell'unità di volume. Ma dobbiamo qui guardare al prodotto di queste quantità che è evidentemente la massa della sostanza per unità di volume, cioè, in altri termini, la densità. Possiamo scrivere

$$(22.0.3) \quad p = \frac{1}{3} \rho \overline{V^2}$$

dove  $\rho$  è la densità del gas.

È facile, grazie a questa espressione, determinare, come per primo ha fatto Joule, la media dei quadrati delle velocità delle molecole di un gas, poiché si ha

$$(22.0.4) \quad \overline{V^2} = 3 \frac{p}{\rho}$$

dove  $p$  è la pressione e  $\rho$  la densità, che bisogna naturalmente esprimere in funzione delle stesse unità fondamentali.

Per esempio alla pressione atmosferica di  $103^k36$  per decimetro quadrato, alla temperatura del ghiaccio fondente, la densità dell'idrogeno è uguale a  $0,08957 \text{ g/l}$ . Ne segue che  $\frac{p}{\rho}$  è uguale a  $1.153.600$ , e se l'intensità della gravità è uguale a  $9.8096$ , si ha, in misure assolute, al decimetro,

$$\overline{V^2} = 33.947.000$$

da cui si deduce

$$\overline{V} = 1842 \text{ m/s}$$

È la velocità corrispondente alla media dei quadrati delle velocità dell'idrogeno a  $0^\circ$ , alla pressione atmosferica.

### LEGGE DI BOYLE

Si dice che due corpi hanno la stessa temperatura quando il calore non tende più a passare dal corpo  $A$  al corpo  $B$ . Nella teoria cinetica del calore, come abbiamo visto, questo equilibrio termico è stabilito quando vi è una certa relazione tra le velocità di agitazione delle molecole dei due corpi. Di conseguenza la temperatura di un gas dipende dalla velocità di agitazione delle sue molecole, e questa velocità deve essere la stessa alla stessa temperatura, per ogni densità.

Nell'espressione  $p = \frac{1}{3} \rho \overline{V^2}$ , la quantità  $\overline{V^2}$  dipende solo dalla temperatura, fintanto che il gas rimane lo stesso. Di conseguenza quando la densità  $\rho$  varia, la pressione  $p$  deve variare nella stessa proporzione. È la legge di Boyle, che è ora elevata dal rango di un fatto sperimentale a quello di una deduzione della teoria cinetica dei gas.

Se  $v$  indica il volume dell'unità di massa, possiamo scrivere

$$(22.0.5) \quad pv = \frac{1}{3} \overline{V^2}$$

Ma  $pv$  è proporzionale alla temperatura assoluta, misurata dal termometro, del gas particolare considerato. Di conseguenza  $\overline{V^2}$ , media dei quadrati delle velocità di agitazione, è proporzionale alla temperatura assoluta misurata in questo modo.

### LA LEGGE DI GAY-LUSSAC

Consideriamo due gas diversi in equilibrio termico. Abbiamo già stabilito che se  $M_1$  e  $M_2$  sono le masse rispettive delle molecole di questi gas, e  $V_1$  e  $V_2$  le loro velocità è necessario, perché si abbia equilibrio termico, che valga la relazione:

$$M_1 \overline{V_1^2} = M_2 \overline{V_2^2}$$

secondo l'equazione 22.0.1.

Se le pressioni di questi gas sono  $p_1$  e  $p_2$ , e  $N_1$  e  $N_2$  il numero delle molecole per unità di volume, l'equazione 22.0.2 diviene

$$p_1 = \frac{1}{3} M_1 N_1 \overline{V_1^2}$$

e

$$p_2 = \frac{1}{3} M_2 N_2 \overline{V_2^2}$$

Se le pressioni dei due gas sono uguali, si ha

$$M_1 N_1 \overline{V_1^2} = M_2 N_2 \overline{V_2^2}$$

Se le temperature sono uguali, si ha

$$M_1 \overline{V_1^2} = M_2 \overline{V_2^2}$$

Dividendo termine a termine la prima di queste equazioni per la seconda, si ottiene

$$(22.0.6) \quad N_1 = N_2$$

cioè che *quando due gas si trovano alla stessa pressione, e alla stessa temperatura, il numero di molecole nell'unità di volume è la stessa per ogni gas.*

Se poniamo

$$\rho_1 = M_1 N_1 \quad e \quad \rho_2 = M_2 N_2$$

essendo  $\rho_1, \rho_2$  le rispettive densità dei gas, si ha, in virtù dell'uguaglianza di  $N_1$  e  $N_2$ ,

$$(22.0.7) \quad \frac{\rho_1}{\rho_2} = \frac{M_1}{M_2}$$

cioè che *le densità dei due gas alla stessa pressione e temperatura sono proporzionali alle masse delle loro molecole.*

Queste due proposizioni equivalenti sono l'espressione di una legge molto importante, stabilita da Gay-Lussac, legge che consiste nel fatto che le densità sono proporzionali ai loro pesi molecolari.

Le proporzioni in pesi secondo le quali le differenti sostanze si combinano per formare composti chimici, dipendono, dalla teoria atomica di Dalton, dal peso delle loro molecole, ed è una ricerca delle più importanti in chimica, stabilire le proporzioni secondo le quali i corpi entrano in combinazione.

Gay-Lussac scoprì che, nel caso dei gas, i loro volumi che si combinano stanno sempre tra loro in un rapporto semplice. Questa legge dei volumi è ora elevata dal rango di fatto empirico a quello di deduzione dalla teoria, e possiamo stabilire, come proposizione della dinamica, che i pesi delle molecole dei gas (cioè di queste piccole parti che non si dividono durante i loro movimenti) sono proporzionali alle densità di questi gas nelle condizioni fissate di temperatura e pressione.

### LEGGE DI CHARLES

Dobbiamo ora esaminare il caso dei cambiamenti di temperatura di gas diversi. A tutte le temperature, quando vi è equilibrio termico, sappiamo che:

$$M_1 \overline{V_1^2} = M_2 \overline{V_2^2}$$

Essendo la temperatura assoluta misurata da un termometro a gas proporzionale a  $\overline{V_1^2}$  per il primo dei due gas e a  $\overline{V_2^2}$  per il secondo, ed essendo  $\overline{V_1^2}$  proporzionale a  $\overline{V_2^2}$ , ne segue che le temperature assolute, misurate dai due termometri, sono proporzionali, e che se essi sono in accordo a una certa temperatura (per esempio al punto di congelamento), essi saranno in accordo a tutte le temperature. È la legge di uguale dilatazione dei gas scoperta da Charles.

### ENERGIA CINETICA DI UNA MOLECOLA

L'energia cinetica media di agitazione di una molecola è uguale al prodotto della sua massa per la metà della media dei quadrati della sua velocità; essa è quindi uguale a

$$\frac{1}{2} M \overline{V^2}$$

È l'energia dovuta al moto della molecola considerata nel suo insieme, anche se le sue parti possono essere considerate in uno stato di moto relativo. Se ammettiamo, con Clausius, che l'energia dovuta a questo movimento interno delle parti della molecola, tende verso un valore in rapporto costante con l'energia di agitazione, l'energia totale sarà proporzionale all'energia di agitazione, e si potrà scrivere:

$$\frac{1}{2} \beta M \overline{V^2}$$

dove  $\beta$  è un coefficiente, sempre maggiore dell'unità e probabilmente uguale a 1,634 per l'aria e parecchi gas perfetti. Per il vapore, il suo valore può giungere fino a 2,19, ma questo dato è molto incerto.

Per ottenere l'energia cinetica della sostanza, contenuta nell'unità di volume, basta moltiplicare per il numero di molecole, e ciò dà:

$$(22.0.8) \quad T = \frac{1}{2} \beta M N \overline{V^2}$$

Confrontando questo risultato con l'equazione 22.0.2 che dà la pressione, si ricava:

$$(22.0.9) \quad T_V = \frac{3}{2} \beta p$$

cioè l'energia per unità di volume è numericamente uguale alla pressione per unità di superficie moltiplicata per  $\frac{3}{2} \beta$ .

L'energia per unità di massa si ottiene moltiplicando per  $v$  il volume dell'unità di massa:

$$(22.0.10) \quad T_m = \frac{3}{2}\beta pv$$

### CALORE SPECIFICO A VOLUME COSTANTE

Poiché il prodotto  $pv$  è proporzionale alla temperatura assoluta, l'energia è proporzionale alla temperatura.

Il calore specifico è misurato dinamicamente dall'aumento di energia corrispondente ad un innalzamento di temperatura di  $1^\circ$ . Ne segue che si ha:

$$(22.0.11) \quad K_V = \frac{3}{2}\beta \frac{pv}{\theta}$$

Per esprimere il calore specifico in unità termiche ordinarie, bisogna dividere questa espressione per  $E$ , calore specifico dell'acqua (equivalente di Joule).

Risulta da questa relazione 22.0.11 che, per un gas qualunque, il calore specifico dell'unità di massa a volume costante, è la stesso a tutte le pressioni e a tutte le temperature, poiché  $\frac{pv}{\theta}$  è costante. Per gas diversi, il calore specifico a volume costante è inversamente proporzionale ai pesi specifici e direttamente proporzionale a  $\beta$ .

Siccome  $\beta$  conserva all'incirca lo stesso valore per parecchi gas, il calore specifico di questi gas è inversamente proporzionale ai loro pesi specifici, riferito all'aria. E poiché il peso specifico è proporzionale al peso molecolare, ne risulta che il calore specifico moltiplicato per il peso molecolare è lo stesso per tutti questi gas. È la legge di Dulong e Petit. Essa sarà applicabile a tutti i gas se il valore di  $\beta$  è sempre lo stesso.

Si è mostrato in precedenza che la differenza tra due calori specifici è uguale a  $\frac{pv}{\theta}$ . Il loro rapporto  $\gamma$  è:

$$\gamma = \frac{2}{3\beta} + 1 \quad \text{da cui} \quad \beta = \frac{2}{3} \frac{1}{\gamma - 1}$$

Se  $V$  è la velocità del suono, in un gas, abbiamo

$$(22.0.12) \quad V^2 = \gamma pv$$

La media dei quadrati della velocità di agitazione è quindi

$$(22.0.13) \quad \overline{V^2} = 3pv$$

da cui si ricava

$$V = \sqrt{\frac{\gamma}{3}}$$

o, se  $\gamma = 1,408$ , come nell'aria e in parecchi altri gas, viene

$$V = 0,6858 V$$

o ancora

$$(22.0.14) \quad V = 1,458 U$$

Tali sono le relazioni tra la velocità del suono e la velocità corrispondente alla media dei quadrati delle velocità di agitazione delle molecole di un gas qualunque per il quale  $\gamma = 1,408$ .

La natura della presente opera ci permette di esporre solo molto brevemente qualche altro risultato della teoria cinetica dei gas. Due di questi risultati non dipendono dalla natura dell'azione reciproca tra due molecole durante i loro urti.

Il primo riguarda l'equilibrio di una miscela di gas pesanti. La conseguenza della nostra teoria è che la distribuzione finale di un certo numero di gas diversi in un recipiente verticale è tale che la densità di ogni gas ad un'altezza data è la stessa di quella che si ha se tutti gli altri gas venissero tolti, lasciando nel recipiente solo il gas considerato.

È esattamente il modo di distribuzione che Dalton aveva supposto esistere in un'atmosfera mista in equilibrio, la legge della diminuzione di densità di ogni gas costituente, essendo la stessa come se non ci fossero altri gas presenti.

Nella nostra atmosfera, i continui mutamenti causati dai venti producono il trasporto di gas misti da uno strato all'altro, di modo che la proporzione di ossigeno e di azoto a diverse altezze è molto più uniforme che se questi gas potessero ripartirsi per diffusione in una calma completa.

La seconda conseguenza della nostra teoria ha a che fare con l'equilibrio termico di una colonna verticale. Si trova che se una colonna verticale di un gas è lasciata a se stessa, finché, per conduzione, raggiunge il suo stato di equilibrio termico, la temperatura sarà la stessa in tutti i punti; in altre parole, la gravità non esercita alcuna azione tendente a far sì che la parte inferiore della colonna rimanga più calda o più fredda della parte superiore.

Questo risultato è importante nella teoria della termodinamica, poiché dimostra che la gravità non può agire per modificare le condizioni di equilibrio termico di una qualunque sostanza, anche non gassosa.

In effetti, se due colonne verticali di sostanze diverse, gassose o no, sono poste su una lastra orizzontale che conduce perfettamente il calore, la temperatura della base di ogni colonna sarà la stessa; e se ogni colonna

è in equilibrio termico, le temperature a tutte le altezze saranno le stesse. Infatti, se le temperature delle sommità delle due colonne fossero diverse, si potrebbe far muovere una macchina tramite questa differenza di temperatura, e il calore rimanente si trasmetterebbe, attraversando la colonna più fredda, dalla piastra conduttrice alla colonna calda, alla sommità della quale esso verrà restituito e tale moto potrebbe continuare finché tutto il calore verrà convertito in lavoro in contrasto con la seconda legge della termodinamica. Ma sappiamo che se una colonna è gassosa, la sua temperatura è uniforme. Ne segue che la temperatura dell'altra colonna deve essere uniforme, qualunque sia la sua sostanza.

Questo risultato non può affatto essere applicato alla nostra atmosfera. Mettendo da parte l'enorme effetto diretto dell'irraggiamento solare, che altera l'equilibrio termico, l'effetto del vento, attraverso il quale masse di aria considerevoli sono trasportate da uno strato all'altro, tende a produrre una distribuzione di temperatura del tutto diversa. La temperatura ad un'altezza qualsiasi, è tale che una massa d'aria portata da un'altezza ad un'altra senza cedere o ricevere calore si troverà sempre alla temperatura dell'aria circostante. È ciò che sir William Thomson ha chiamato l'equilibrio tramite convezione del calore, e in questa condizione, non è la temperatura ad essere costante, ma la quantità  $s$  che determina le curve adiabatiche.

Nell'equilibrio di temperatura per convezione, la temperatura assoluta è proporzionale alla pressione elevata alla potenza  $\frac{\gamma-1}{\gamma}$  o 0.234.

L'estrema lentezza della conduzione del calore nell'aria, confrontata con la rapidità con la quale grandi masse d'aria sono trasportate da un livello ad un altro dai venti; spiega perché la temperatura di diversi strati dell'atmosfera dipende molto più da questo equilibrio per convezione che dall'effettivo equilibrio termico.

Passeremo ora a questi fenomeni specifici dei gas, fenomeni che, secondo la teoria cinetica, dipendono dalla materia particolare delle azioni che intervengono tra le molecole che si urtano e dalla frequenza di tali urti.

Vi sono tre fenomeni di questo tipo di cui la teoria rende conto: la diffusione dei gas, la viscosità dei gas e la conduzione del calore nei gas.

Abbiamo già esposto i fatti che si conoscono riguardanti l'interdiffusione di due gas diversi. È solo quando i gas sono chimicamente diversi che possiamo seguire il percorso della diffusione, ma, secondo la teoria molecolare, la diffusione ha sempre luogo, anche tra due masse gassose dello stesso tipo; solo, è impossibile seguire il cammino delle molecole, poiché non possiamo distinguere le une dalle altre.

Si può spiegare come segue la relazione tra la diffusione e la viscosità; consideriamo il caso del movimento di una massa gassosa, caso già descritto nel precedente capitolo, e nel quale i diversi strati orizzontali del gas scivolavano uno sull'altro. Nella diffusione, le molecole passano, le une dall'alto in basso, le altre nel verso opposto, attraverso un piano orizzontale. Se il mezzo possiede proprietà diverse per ogni lato di questo piano, questo scambio di molecole tenderà ad uniformare le proprietà delle due porzioni di questo mezzo.

Nel caso della diffusione normale, le proporzioni delle due sostanze che diffondono sono diverse e variano nei diversi strati orizzontali secondo la loro altezza. Nel caso di attrito interno, il momento orizzontale medio è diverso nei due diversi strati e, quando le molecole passano attraverso il piano, conservando il loro momento, questo scambio di momenti tra le due parti del mezzo, tende ad uniformare la loro velocità, ed è questo il fenomeno comunemente osservato nei moti dei fluidi viscosi.

Il coefficiente di viscosità, misurato cinematicamente, rappresenta la rapidità con la quale le velocità si uniformano attraverso gli scambi di momento tra le molecole.

Risulta dalla teoria cinetica dei gas che se  $D$  è il coefficiente di diffusione del gas con se stesso e  $\nu$  la viscosità misurata cinematicamente, si ha:

$$(22.0.15) \quad \nu = 0,6479 D$$

$$(22.0.16) \quad D = 1,5485 \nu$$

La conduzione del calore in un gas, secondo la teoria cinetica, è semplicemente la diffusione di energia delle molecole, grazie ai loro moti nel mezzo, e al trasferimento di energia che si determina, quando esse urtano altre molecole nelle quali l'energia si trova ridistribuita. La relazione della conducibilità  $k$ , misurata termometricamente, con la viscosità  $\nu$ , misurata cinematicamente, è espressa come segue:

$$(22.0.17) \quad k = \frac{5}{3\gamma} \nu$$

Si vede quindi che la diffusione, la viscosità e la conducibilità dei gas sono fenomeni connessi, ma legati da una relazione molto semplice. I coefficienti da cui dipendono questi fenomeni sono, in effetti, i valori di equalizzazione delle tre proprietà del mezzo, la sua massa, la sua velocità di agitazione e la sua temperatura. L'uniformità si effettua con lo stesso mezzo in ogni caso, cioè, l'agitazione delle molecole. In ogni caso, se la densità resta la stessa, la velocità uniforme è proporzionale alla temperatura assoluta; e se la temperatura rimane costante, questa velocità è inversamente proporzionale alla densità. Ne segue che se consideriamo la temperatura e la pressione come caratterizzanti lo stato dei gas, le grandezze  $D$ ,  $\nu$  e  $k$  variano direttamente come il quadrato della temperatura assoluta e inversamente alla pressione.

## TEORIA MOLECOLARE DELL'EVAPORAZIONE E DELLA CONDENSAZIONE

Le difficoltà matematiche che si presentano nelle ricerche relative al moto delle molecole sono tali che non ci si deve stupire se la maggior parte dei risultati ottenuti sono applicabili solo ai gas. Clausius e altri, tuttavia, hanno mostrato la generalità del modo di descrizione da parte della teoria molecolare, applicandola a molti altri fenomeni che non riguardano esclusivamente i gas.

Abbiamo visto che nel caso di un gas, alcune molecole hanno una velocità molto più grande delle altre, di modo che è solo alla velocità media delle molecole che possiamo assegnare un valore determinato. È probabile che non sia così per un liquido, e che, benché la velocità media delle molecole di un liquido possa essere molto inferiore di quelle del vapore del liquido stesso, qualche molecola del liquido può avere una velocità uguale o superiore alla velocità media delle molecole del vapore. Se tali molecole esistono alla superficie del liquido, e se la loro velocità è diretta verso l'esterno, esse sfuggiranno alle forze che le tengono vicine alle altre molecole e si disperderanno nello spazio al di sopra del liquido. Questa è la teoria molecolare dell'evaporazione. Nello stesso tempo in cui avviene questo fenomeno di evaporazione, una molecola del vapore, colpendo il liquido, può aggiungersi alle molecole del liquido e divenirne una parte costitutiva. Il numero di molecole che passano dal liquido al vapore dipende dalla temperatura del liquido. Il numero di molecole che passano dal vapore al liquido dipende dalla densità del vapore, così come dalla temperatura. Se la temperatura del vapore è la stessa di quella del liquido, l'evaporazione avrà luogo fintanto che ci saranno più molecole che passano nel vapore che nel liquido; ma, quando la densità del vapore è giunta a un punto tale che lo scambio è uguale, il valore avrà raggiunto la sua densità massima. Si dice allora che è saturo e si ammette che l'evaporazione termina. Secondo la teoria molecolare, tuttavia, l'evaporazione si produce tanto rapidamente quanto in passato; ma la condensazione avviene con la stessa velocità, poiché la proporzione tra liquido e gas non cambia.

Si può dare un'analogia spiegazione dei casi in cui il vapore o il gas è assorbito da un liquido di un tipo diverso, per esempio quando l'ossigeno o l'anidride carbonica sono assorbiti dall'acqua o dall'alcool. In tutti questi casi, *l'equilibrio mutevole* è raggiunto quando il liquido ha assorbito una quantità di gas il cui volume, con la densità del gas non assorbito, è un certo multiplo o una certa frazione del volume del liquido; in altre parole, le densità del gas nel liquido e all'esterno del liquido, stanno in un certo rapporto numerico tra loro. Questo argomento è stato trattato completamente nella *Gasometria* di Bunsen.

La quantità di vapore di un liquido diffuso in un gas di natura diversa è generalmente indipendente dalla natura del gas, tranne quando il gas reagisce chimicamente sul vapore.

Il Dr Andrews ha mostrato (*Proceed. R.S. 1875*) che mescolando l'azoto con l'anidride carbonica, la temperatura del punto critico si abbassa, e che la legge di Dalton relativa alla densità delle miscele di vapori vale solo a basse pressioni, e a temperature molto superiori a quelle del punto critico.

## TEORIA MOLECOLARE DELL'ELETTROLISI

Una parte molto importante della scienza molecolare, e non ancora del tutto studiata, e che del resto si collega appena all'argomento che trattiamo, è la teoria dell'elettrolisi.

Nel fenomeno dell'elettrolisi, una forza elettromotrice, agente su un liquido elettrolita allontana in un verso le molecole di uno dei corpi componenti e nel verso opposto le molecole del secondo corpo componente. Ma queste due sostanze sono unite da forze chimiche molto intense, di modo che non ci si potrebbe aspettare l'elettrolisi, senza una forza elettromotrice molto grande in grado di dissociare le coppie.

Ma, secondo Clausius, in questa danza di molecole che si inseguono sempre, qualche coppia acquista una tale velocità che quando si urta con un'altra coppia animata da un moto altrettanto violento, le molecole componenti una delle coppie o di entrambe vengono separate, e si disperdono cercando nuovi partner. Se la temperatura è sufficientemente elevata e l'agitazione generale che risulta assai violenta affinché in un tempo uguale, si dissocino più coppie di quante se ne ricostituiscono, si produce il fenomeno della dissociazione<sup>1</sup>, fenomeno studiato da Claire Deville. Se, d'altro canto, le molecole separate possono sempre trovare altri partner prima che siano espulse dal sistema, la composizione del sistema rimane in apparenza la stessa.

Ma il professor Clausius considera che è durante queste separazioni temporanee, che la forza elettromotrice entra in gioco forzando le molecole di una delle due sostanze a muoversi in un verso, e quelle dell'altra in un verso opposto. Così le molecole componenti cambiano sempre compagno, anche quando non vi è alcuna forza elettromotrice, e il solo effetto di questa forza è quello di imprimere una direzione al moto che si produrranno sotto la sua azione.

Il professor Wiedemann, che adotta pure questa teoria dell'elettrolisi, confronta questo fenomeno con quello della diffusione e mostra che la conducibilità elettrica di un elettrolita può essere considerata come dipendente dal coefficiente di diffusione dei due componenti, l'uno rispetto all'altro.

<sup>1</sup>Il termine dissociazione connota più di una semplice separazione. Significa una rottura dell'equilibrio chimico. Si veda: Le Chatelier: *Recherches expérimentales et théoriques sur les équilibres chimiques* (*Annales des mines*, marzo-aprile 1883). Traduttore

## TEORIA MOLECOLARE DELL'IRRAGGIAMENTO

I fenomeni già descritti sotto questo titolo si spiegano, nella teoria molecolare, con il movimento di agitazione delle molecole, movimento che è estremamente irregolare. Gli intervalli tra gli urti successivi, e le velocità delle molecole durante i tratti liberi non sono soggetti ad alcuna legge definita. Il movimento interno di una sola molecola è di un tipo completamente diverso: se le parti della molecola possiedono un movimento relativo che non determina la loro separazione, questo moto relativo dovrà consistere in qualche specie di vibrazione; ma le piccole vibrazioni di un sistema solidale possono essere scomposte in un certo numero di vibrazioni semplici, la cui legge è simile a quella del moto di un pendolo. Ora, è probabile che nei gas, tali vibrazioni avvengano in grande numero tra due urti successivi.

Ad ogni urto, la molecola è fortemente scossa. Nella sua traiettoria libera, essa vibra secondo sue proprie leggi, essendo le ampiezze di diverse vibrazioni semplici determinate dagli urti, ma dipendendo il loro periodo solo dalla struttura della molecola stessa. Se quindi la molecola è in grado di comunicare queste vibrazioni al mezzo nel quale l'irraggiamento si propaga, essa emetterà radiazioni di specie definita e se queste appartengono alla parte luminosa dello spettro, saranno visibili come raggi luminosi di una rifrangibilità stabilita.

Questa è la spiegazione, secondo la teoria molecolare, delle linee brillanti osservate negli spettri dei gas incandescenti. Esse rappresentano le perturbazioni prodotte nel mezzo luminifero dalle molecole vibranti, cioè che possiedono un moto interno regolare e periodico. Se le traiettorie libere sono lunghe, la molecola, comunicando le sue vibrazioni all'etere, cesserà di vibrare, finché incontrerà qualche altra molecola.

Innalzando la temperatura, la velocità dei moti di agitazione aumenta, così come la forza sviluppata in ogni urto. Più alta è la temperatura, più grande sarà l'ampiezza delle vibrazioni interne di tutti i tipi, e maggiore la probabilità che gli urti provochino vibrazioni di breve periodo, tanto che le vibrazioni fondamentali si producono più facilmente. Aumentando la densità, si diminuisce la lunghezza delle traiettorie libere di ogni molecola, e si riduce il tempo necessario affinché le vibrazioni prodotte ad ogni urto possano espandersi; siccome ogni nuovo urto altera la regolarità delle serie di vibrazioni, i raggi non saranno più scomponibili in raggi corrispondenti a vibrazioni di periodi regolari, ma l'analisi dei loro spettri rivelerà raggi luminosi dovuti alle vibrazioni regolari, accompagnati da un insieme di luce diffusa, formante uno spettro continuo, dovuto ai moti irregolari prodotti ad ogni urto delle molecole.

Da ciò segue che quando un gas è rarefatto, i raggi luminosi del suo spettro sono stretti e distinti, e lo spazio che li separa è scuro. Quando la densità del gas aumenta, i raggi brillanti si allargano e lo spazio tra loro diviene luminoso.

Vi è ancora per spiegare l'allargamento delle righe luminose e l'illuminazione dell'intero spettro, nei gas molto densi, un'altra ragione che abbiamo già esposto trattando dell'emissione e dell'assorbimento. Esiste tuttavia una differenza tra questo effetto e quello che introdurremo. Nella trattazione precedente, supponiamo che la luce emessa da un certo strato di gas incandescente penetri attraverso gli altri strati che assorbono i raggi brillanti piuttosto che i raggi meno luminosi. Questo effetto dipende solo dalla quantità totale di gas che i raggi attraversano, e rimane lo stesso se si tratta di un chilometro di gas a  $760\text{ mm}$  di pressione, o di  $76\text{ km}$  a  $10\text{ mm}$  di pressione. L'effetto che consideriamo ora dipende dalla densità assoluta, di modo che non è per nulla lo stesso, se lo strato attraversato contenente una quantità data di gas, ha uno spessore di un chilometro invece di  $76\text{ km}$ .

Quando la sostanza è molto condensata tanto da far assumere alla materia una forma solida o liquida, allora le molecole non seguono più traiettorie libere, non sono più animate da alcuna vibrazione regolare, e non si osserva comunemente alcuna riga brillante nei solidi o liquidi incandescenti. Tuttavia M. Higgins ha osservato raggi brillanti nello spettro della calce e dell'ossido di erbio portati all'incandescenza, raggi che sembrano dover essere attribuiti alla materia solida, e non a quella liquida.

## LIMITAZIONE DELLA SECONDA LEGGE DELLA TERMODINAMICA

Prima di concludere, voglio attirare l'attenzione su un aspetto della teoria molecolare che merita di essere considerato.

Uno dei fatti meglio stabiliti nella termodinamica, è l'impossibilità, senza spendere lavoro, di produrre un gradiente di temperatura in un sistema posto in un contenitore che non permette variazioni di volume né trasmissione di calore, e nel quale la temperatura e la pressione sono dappertutto le stesse. È la seconda legge della termodinamica, ed è assolutamente vera, tanto che non possiamo agire sui corpi presi nel loro insieme, e che non abbiamo la facoltà di percepire o la possibilità di maneggiare separatamente le molecole di cui sono costituiti. Ma se immaginiamo un essere le cui facoltà siano tanto sviluppate da seguire ogni molecola nella sua corsa, questo essere i cui attributi saranno tuttavia finiti come i nostri diverrà in grado di fare ciò che in realtà noi non possiamo fare. Abbiamo visto che le molecole dell'aria racchiuse in un recipiente a temperatura uniforme si muovono tuttavia con velocità che sono lontane dall'essere le stesse, benché la velocità media di un grande numero di loro, arbitrariamente scelte, resti sempre all'incirca esattamente la stessa. Supponiamo ora che il recipiente sia suddiviso in due parti *A* e *B*, da una parete nella quale vi sia una piccola apertura, e che un essere in grado di discernere con la vista le singole molecole, apra e chiuda questa apertura, in modo da non

consentire l'introduzione da *A* verso *B* delle molecole con l'agitazione maggiore, e da *B* verso *A*, l'ingresso delle molecole che si muovono più lentamente. Vi sarà, così, senza lavoro, un innalzamento di temperatura di *B* e una diminuzione di quella di *A*, malgrado la seconda legge della termodinamica.

È solo uno degli esempi nei quali le conclusioni tratte dalla nostra esperienza di corpi costituiti da un enorme numero di molecole, non si possono applicare a queste osservazioni ed esperienze più difficili, che possiamo supporre fatte da un essere che percepisca e maneggi singolarmente le molecole che noi stessi possiamo trattare solo nel complesso.

Nelle questioni relative alla materia, presa nel suo complesso, siamo obbligati, non potendo discernere ogni singola molecola, a fare ricorso a ciò che ho descritto con il nome di metodo statistico di calcolo, e di abbandonare il metodo esatto consistente nel trattare con il calcolo il moto di ogni singola molecola.

Sarà ora interessante ricercare fin dove si può continuare l'applicazione dei metodi esatti nello studio dei fenomeni reali, che conosciamo solo per via statistica. Nessuno, finora, ha scoperto un metodo pratico in grado di seguire la traiettoria di una molecola, e di identificarla in momenti qualunque.

Non credo, del resto, che l'esatta identità osservata tra le proprietà di diverse parti della stessa sostanza possa essere spiegata secondo il principio della costanza dei valori medi, calcolati in base ad un grande numero di valori che, singolarmente, possono differire dal valore medio. Se, tra le molecole di qualche sostanza, come l'idrogeno, qualcuna possedesse una massa più grande delle altre, avremmo il mezzo per produrre una separazione tra molecole di masse diverse, e in questo modo potremmo ottenere due tipi di idrogeno, uno più denso dell'altro. Poiché ciò non può essere fatto, bisogna ammettere che l'uguaglianza di cui affermiamo l'esistenza tra le molecole di idrogeno si applica ad ogni singola molecola, e non semplicemente alla media di gruppi composti da parecchi milioni di molecole.

## NATURA E GENESI DELLE MOLECOLE

Siamo così stati portati dal nostro studio delle cose visibili a questa teoria secondo la quale esse sono composte di un numero finito di parti o molecole, ognuna dotata di una massa definita e possedenti altre proprietà. Le molecole di una stessa sostanza sono esattamente simili, ma diverse da quelle di altre sostanze. Non vi è una graduazione regolare nella massa delle molecole, da quella dell'idrogeno, che è la più piccola massa conosciuta, fino a quella del bismuto; ma esse si raggruppano tutte in un numero limitato di classi, essendo i membri di ogni specie esattamente simili gli uni agli altri, e nessun legame collega una specie ad un'altra con una graduazione uniforme.

Queste conclusioni richiamano certe congetture che riguardano le relazioni tra le specie organiche. Si è pure constatato che gli esseri organizzati si raggruppano naturalmente in specie e che mancano i legami intermedi tra le specie. Ma, in ogni specie ci sono variazioni specifiche e vi è una perpetua generazione e distruzione di individui che compongono le specie<sup>2</sup>.

Si può quindi, nel caso di esseri organici, fondare una teoria che spiega lo stato attuale di questi esseri per mezzo della generazione, della variabilità e di una distruzione ordinata.

Nel caso delle molecole, è del tutto diverso. Ogni individuo è stabile: non vi è n<sup>o</sup> generazione n<sup>o</sup> distruzione, e nessuna variabilità o piuttosto nessuna differenza, tra gli individui di una stessa specie. Di conseguenza, queste congetture che ci sono divenute familiari sotto il nome di teorie dell'evoluzione sono del tutto inapplicabili al caso delle molecole.

È vero che Descartes, il cui spirito inventivo non conosceva confini, ha elaborato una teoria dell'evoluzione delle molecole. Suppose che le molecole, le quali riempiono quasi interamente il cielo, hanno ottenuto una forma sferica sotto l'effetto degli attriti prolungati tra le loro parti sporgenti, di modo che, come le biglie sotto la macina, esse si sono reciprocamente usurate nei loro angoli.

Il risultato di questa usura forma la specie più sottile delle molecole, che riempie gli interstizi tra le molecole sferiche. Ma, a queste, Descartes descrive un'altra specie di molecole di forma allungata, le *particula striata*, che devono la loro forma al fatto che esse si sono spesso insinuate tra gli interstizi che lasciano le sfere a contatto. Esse hanno acquisito pure tre spigoli longitudinali, e siccome alcune possiedono durante il loro spostamento, un moto attorno al loro asse, questi spigoli non sono in generale paralleli all'asse, ma ruotati come le filettature di una vite.

Per mezzo di queste piccole viti, Descartes prova molto ingegnosamente a spiegare i fenomeni del magnetismo.

Ma è evidente che le sue molecole sono molto diverse dalle nostre. Esse sembrano prodotte da una specie di polverizzazione generale dello spazio solido, e triturate nel corso degli anni. Sebbene la loro dimensione relativa sia in qualche modo determinata, non vi è nulla che determini la grandezza assoluta di ognuna di esse.

D'altra parte, le nostre molecole non sono alterabili da nessun procedimento oggi noto e i componenti di ogni specie sono esattamente della stessa grandezza, come se fossero stati fusi nello stesso stampo, come delle sfere, e non semplicemente scelte e raggruppate secondo la loro grandezza, come pallini da caccia.

<sup>2</sup>Inoltre, ogni individuo segue una evoluzione rapida che lo trasforma da semplice embrione in un aggregato complesso che costituisce la pianta o l'animale. Traduttore

Gli elementi di ogni specie si raggruppano anche per le emissioni luminose, cioè per i loro periodi propri di vibrazione. Sono come dei diapason accordati allo stesso tono, o come orologi regolati sul tempo solare.

Nella spiegazione di questo aspetto di uniformità tra le molecole di una stessa specie, non dobbiamo invocare cause che determinano l'equalizzazione di particelle inizialmente diseguali, poichÈ ogni singola molecola è immutabile. È difficile, d'altro canto, immaginare una selezione e una eliminazione delle varietà intermedie, perché dove dovrebbero in tal caso finire le molecole eliminate, se, come tutto fa pensare, l'idrogeno, ecc, presente nelle stelle fisse è composto di molecole identiche alle nostre, sotto tutti gli aspetti?

Per eliminare dalla totalità dell'universo visibile ogni molecola la cui massa differisce dalle masse delle molecole che compongono i corpi detti elementi, il solo metodo immaginabile è quello di dialisi pensato da Graham, e l'eliminazione con l'aiuto di tale metodo esigerebbe un tempo che sta alla durata della vita, reclamata dagli evolucionisti, come questa durata stessa sta alla durata delle vibrazioni di una molecola.

Ma se supponiamo le molecole interamente fatte o composte di qualcosa di preliminare, perchÈ prevedere l'esistenza di una qualsiasi irregolarità?

Se le molecole sono, come crediamo, le sole cose materiali che si trovano sempre esattamente allo stato che avevano inizialmente, perché non vediamo qualche indizio di questo senso di ordine al quale associamo nella scienza una fiducia che non può vacillare di fronte alle difficoltà di cogliere talvolta le tracce nelle strutture complesse delle cose del mondo visibile, di questo spirito ordinatorio di cui riconosciamo pienamente l'alto valore morale, nei nostri tentativi di pensare e affermare la verità, e per stabilire i principi esatti della giustizia distributiva?

## APPENDICE

*Tabella dei coefficienti di interdizione di un gas, estratte dalle memorie del professor Loschmidt, in centimetri quadrati per secondo.*

|                    |                    |        |
|--------------------|--------------------|--------|
| anidride carbonica | Aria               | 0.1423 |
|                    | Idrogeno           | 0.5614 |
|                    | Ossigeno           | 0.1409 |
|                    | Metano             | 0.1586 |
|                    | Ossido di carbone  | 0.1406 |
|                    | Biossido di azoto  | 0.0982 |
| Ossigeno           | Idrogeno           | 0.7214 |
|                    | Ossido di carbonio | 0.1802 |
| Ossido di carbonio | Idrogeno           | 0.6422 |
| Acido solforoso    | Idrogeno           | 0.4800 |

Il professor Stephan, di Vienna, ha anche intrapreso una serie di esperienze molto accurate per determinare la conducibilità termica dell'aria e di altri gas. Ha trovato che la conducibilità termica dell'aria,  $k$  è di 0.256 centimetri quadrati per secondo. La velocità di propagazione degli effetti termici nell'aria calma, è quindi intermedia tra la stessa velocità per il ferro  $k = 0.183$  e per il rame  $k = 1.077$ . Stephan trova che questo rapporto è intermedio tra il ferro e lo zinco.

La conducibilità calorimetrica,  $k$ , è uguale a 0.0000558 per l'aria, cioè circa 20000 volte inferiore a quella del rame, e 3360 volte inferiore a quella del ferro. Calcolata usando il coefficiente di viscosità dall'autore [Maxwell] è uguale a 0.000054.

Stephan ha pure trovato che la conducibilità calorimetrica è indipendente dalla pressione, e che è sette volte maggiore per l'idrogeno che per l'aria. Questi due risultati erano stati previsti dalla teoria molecolare. Vedere Maxwell: *Sulla teoria dinamica dei gas*, Phil. Trans., 1867, p.88.

## Indice

|  |    |
|--|----|
| Capitolo 1. INTRODUZIONE   | 3  |
| TERMOMETRO A MERCURIO  | 4  |
| CONDUZIONE   | 6  |
| IRRAGGIAMENTO  | 7  |
| SUI DIVERSI STATI FISICI DEI CORPI   | 8  |
| FUSIONE  | 9  |
| EFFETTO DEL CALORE SUI LIQUIDI   | 10 |
| EBOLLIZIONE  | 11 |
| STATO GASSOSO  | 12 |
| LEGGE DI BOYLE   | 12 |
| LEGGE DI CHARLES   | 13 |
| Capitolo 2. TERMOMETRIA, O MISURA DELLA TEMPERATURA  | 15 |
| TERMOMETRO AD ARIA   | 21 |
| Capitolo 3. CALORIMETRIA   | 25 |
| CALORIMETRO A GHIACCIO   | 26 |
| Capitolo 4. PRINCIPI ELEMENTARI DI DINAMICA  | 33 |
| CAMPIONE DI LUNGHEZZA  | 34 |
| UNITÀ DI MASSA   | 34 |
| UNITÀ DI TEMPO   | 35 |
| MISURE FONDATE SULLE TRE UNITÀ FONDAMENTALI  | 35 |
| LAVORO ED ENERGIA  | 37 |
| Capitolo 5. MISURA DELLE PRESSIONI E ALTRE FORZE INTERNE - EFFETTI PRODOTTI DA<br>QUESTE FORZE | 41 |
| CAMBIAMENTI DI FORMA E VOLUME DEI CORPI, SOTTO L'AZIONE DELLE FORZE<br>MECCANICHE E DEL CALORE | 43 |
| LAVORO COMPIUTO IN UNA DEFORMAZIONE  | 43 |
| LAVORO COMPIUTO DA UN PISTONE SU UN FLUIDO   | 43 |
| DIAGRAMMA INDICATORE   | 44 |
| Capitolo 6. LINEE DI UGUALE TEMPERATURA O ISOTERME   | 48 |
| FORME DELLE LINEE ISOTERME IN DIVERSI CASI   | 49 |
| STATO LIQUIDO  | 49 |
| STATO SOLIDO   | 50 |
| DIAGRAMMA INDICATORE DI UN CORPO PARTE ALLO STATO LIQUIDO E PARTE ALLO<br>STATO DI VAPORE      | 50 |
| Capitolo 7. PROPRIETÀ DI UN CORPO CHE NON PUÒ NÉ PERDERE NÉ RICEVERE CALORE                    | 58 |
| Capitolo 8. LE MACCHINE TERMICHE <sup>3</sup>  | 63 |
| APPLICAZIONE DEL PRINCIPIO DI CONSERVAZIONE DELL'ENERGIA                                       | 65 |
| CAMMINO INVERSO DELLA MACCHINA DI CARNOT   | 67 |
| SCALA ASSOLUTA DI TEMPERATURA  | 70 |
| RENDIMENTO DI UNA MACCHINA TERMICA   | 71 |
| TEMPERATURA ASSOLUTA   | 71 |
| ENTROPIA   | 73 |
| Capitolo 9. RELAZIONI TRA LE PROPRIETÀ FISICHE DI UN CORPO                                     | 75 |
| DUE MODI DI VALUTARE IL CALORE SPECIFICO   | 77 |

---

<sup>3</sup>Le macchine termiche sono quelle la cui forza motrice è il calore, come le macchine a vapore, a gas, ad etere.

|  |     |
|--|-----|
| DUE MODI DI VALUTARE L'ELASTICITÀ  | 77  |
| RELAZIONI DIVERSE  | 78  |
| Capitolo 10. CALORE LATENTE  | 79  |
| Capitolo 11. APPLICAZIONE DEI PRINCIPI DELLA TERMODINAMICA ALLO STUDIO DEI GAS | 82  |
| Capitolo 12. ENERGIA INTRINSECA DI UN SISTEMA DI CORPI                         | 85  |
| ENERGIA UTILIZZABILE   | 86  |
| ANALOGIE TERMICHE E MECCANICHE   | 88  |
| RAPPRESENTAZIONE DELLE PROPRIETÀ DI UN CORPO PER MEZZO DI UNA SUPERFICIE       | 89  |
| LINEE TERMICHE SULLA SUPERFICIE TERMODINAMICA                                  | 94  |
| Capitolo 13. ESPANSIONE DEI GAS SENZA LAVORO ESTERNO                           | 96  |
| 1° - Determinazione dell'equivalente meccanico del calore                      | 97  |
| 2° - Valutazione della temperatura alla scala termodinamica                    | 98  |
| Capitolo 14. DETERMINAZIONE DELLE ALTEZZE CON IL BAROMETRO                     | 100 |
| Capitolo 15. PROPAGAZIONE DELLE ONDE PER VIBRAZIONI LONGITUDINALI              | 103 |
| Capitolo 16. L'IRRAGGIAMENTO   | 107 |
| TEORIA DEGLI SCAMBI DI PRÉVOST   | 110 |
| EFFETTO DELL'IRRAGGIAMENTO SUI TERMOMETRI                                      | 113 |
| Capitolo 17. CORRENTI CONVETTIVE   | 114 |
| Capitolo 18. DIFFUSIONE DEL CALORE PER CONDUZIONE                              | 116 |
| DETERMINAZIONE DELLE CONDUCIBILITÀ TERMICHE                                    | 123 |
| CONDUCIBILITÀ DI FLUIDI  | 124 |
| APPLICAZIONE DELLA TEORIA  | 124 |
| Capitolo 19. DIFFUSIONE DEI FLUIDI   | 126 |
| Capitolo 20. CAPILLARITÀ   | 129 |
| Tensione Superficiale  | 130 |
| INNALZAMENTO DI UN LIQUIDO IN UN TUBO  | 131 |
| Capitolo 21. ELASTICITÀ E VISCOSITÀ  | 136 |
| Tensioni e deformazioni  | 136 |
| DEFINIZIONE DEL COEFFICIENTE DI VISCOSITÀ                                      | 137 |
| Capitolo 22. TEORIA MOLECOLARE DELLA STRUTTURA DEI CORPI                       | 139 |
| TEORIA CINETICA DEI GAS  | 141 |
| DISTRIBUZIONE DELL'ENERGIA CINETICA TRA DUE GRUPPI DIVERSI DI MOLECOLE         | 142 |
| TEORIA DELLA PRESSIONE DI UN GAS   | 142 |
| LEGGE DI BOYLE   | 144 |
| LA LEGGE DI GAY-LUSSAC   | 144 |
| LEGGE DI CHARLES   | 145 |
| ENERGIA CINETICA DI UNA MOLECOLA   | 145 |
| CALORE SPECIFICO A VOLUME COSTANTE   | 146 |
| TEORIA MOLECOLARE DELL'EVAPORAZIONE E DELLA CONDENSAZIONE                      | 148 |
| TEORIA MOLECOLARE DELL'ELETTROLISI   | 148 |
| TEORIA MOLECOLARE DELL'IRRAGGIAMENTO   | 149 |
| LIMITAZIONE DELLA SECONDA LEGGE DELLA TERMODINAMICA                            | 149 |
| NATURA E GENESI DELLE MOLECOLE   | 150 |
| APPENDICE  | 152 |