

TERMODINAMICA
CORSO DELLA FACOLTÀ DI SCIENZE DI PARIGI
CORSO DI FISICA MATEMATICA

di H. POINCARÉ
membro dell'Istituto

Translated by: TRADUZIONE: PROF. GIANLUIGI TRIVIA - 2009

COURS DE LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

COURS DE PHYSIQUE MATHÉMATIQUE

THERMODYNAMIQUE

PAR

H. POINCARÉ,

Membre de l'Institut.

RÉDACTION DE

J. BLONDIN,

Agrégé de l'Université.

DEUXIÈME ÉDITION, REVUE ET CORRIGÉE



PARIS,

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE
DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,
Quai des Grands-Augustins, 55.

1908

Prefazione della prima edizione.

Il ruolo dei due principi fondamentali della Termodinamica in tutti i settori della filosofia naturale divengono sempre più importanti. Abbandonando le teorie ambiziose presenti da quarant'anni, piene di ipotesi molecolari, cerchiamo oggi di costruire sulla Termodinamica solo il completo edificio della Fisica matematica. I due principi di Mayer e di Clausius le garantiranno delle solide basi tali da farla durare per un certo tempo? Nessuno ne dubitano; ma da dove ci viene tale fiducia?

Un fisico eminente mi disse un giorno a proposito della teoria degli errori: «Tutti vi credono fermamente perché i matematici si immaginano che sia un fatto legato all'osservazione, e gli osservatori che è un teorema della matematica». È stato così a lungo per il principio di conservazione dell'energia. Non è più così oggi: nessuno ignora che è un fatto sperimentale.

Ma allora chi ci dà il diritto di assegnare al principio stesso maggiore generalità e precisione che alle esperienze che sono servite a dimostrarlo? C'è da chiedersi se è legittimo, come si fa ogni giorno, generalizzare i dati empirici, e non avrei la tracotanza di discutere questo tema, dopo che molti filosofi si sono vanamente sforzati di contrastarlo. Una sola cosa è certa: se questa facoltà ci fosse rifiutata, la Scienza non potrebbe esistere o, almeno, ridotta ad una sorta di inventario, alla constatazione di fatti isolati, essa non avrebbe per noi alcun valore, poiché non potrebbe soddisfare il nostro bisogno di ordine e di armonia e sarebbe nello stesso tempo incapace di fare previsioni. Come le circostanze che hanno preceduto un fatto qualsiasi non si riprodurranno mai più tutte in una volta, basta una prima generalizzazione per prevedere se questo fatto si ripeterà ancora con il cambiamento anche della minore di queste circostanze.

Ma l'intera proposizione può essere generalizzata in una infinità di modi. Tra tutte le generalizzazioni possibili, basta che scegliamo e possiamo scegliere solo la più semplice. Siamo quindi portati ad agire come se una legge semplice fosse più probabile di una complicata.

È da mezzo secolo che si confessava francamente e si proclamava che la natura ama la semplicità; purtroppo essa ci ha dato troppo smentite. Oggi non abbiamo più questa tendenza e si conserva solo ciò che ci è indispensabile affinché la Scienza non divenga impossibile.

Formulando una legge generale, semplice e precisa dopo esperienze relativamente numerose e che presentano alcune divergenze, non facciamo altro che obbedire a una necessità alla quale l'intelligenza umana non può sottrarsi.

Ma vi è qualcosa di più ed è per questo che insisto.

Nessuno dubita che il principio di Mayer sia destinato a sopravvivere a tutte le leggi particolari da cui è stato tratto, così come la legge di Newton è sopravvissuta alle leggi di Keplero, da cui derivavano, e che sono solo approssimazioni, se si tiene conto delle perturbazioni.

Perché questo principio occupa una specie di posto privilegiato tra tutte le leggi della fisica? Vi sono molte piccole ragioni.

Innanzitutto si crede che non potremmo respingerlo o anche solo dubitare del suo rigore assoluto senza ammettere la possibilità del moto perpetuo; noi diffidiamo, beninteso, di una tale prospettiva, e ci crediamo meno temerari affermando di non negarla.

Ciò non è forse del tutto un fatto esatto; l'impossibilità del moto perpetuo coinvolge la conservazione dell'energia solo per i fenomeni reversibili.

L'imponente semplicità del principio di Mayer contribuisce ugualmente ad affermare la nostra fiducia. In una legge dedotta immediatamente dall'esperienza, come quella di Mariotte, questa semplicità ci apparirebbe piuttosto un motivo di diffidenza; ma, qui, noi vediamo elementi, diversi a prima vista, disporsi in un ordine inatteso e formare un tutto armonico; e non ci rifiutiamo di credere che una armonia non prevista sia un semplice effetto del caso. Sembra che la nostra conquista sia tanto più cara quando ci è costata più sforzi o quando siamo più sicuri di aver strappato alla natura il suo vero segreto che nascondeva più gelosamente.

Questi sono però solo piccoli motivi; per erigere la legge di Mayer a principio assoluto, servirebbe una discussione più approfondita. Ma, se si tenta di farla, si vede che questo principio assoluto non è così semplice da enunciare.

In ogni caso particolare si vede ciò che è l'energia e se ne può dare una definizione provvisoria; ma è impossibile trovare una definizione generale.

Se si vuole enunciare il principio in tutta la sua generalità applicando all'intero Universo, lo si vede svanire e ci rimane solo questo: *Vi è qualcosa che rimane costante.*

Ma ha senso? Nell'ipotesi determinista, lo stato dell'Universo è determinato da un numero eccessivamente grande n di parametri che chiamerò x_1, x_2, \dots, x_n . Se si conosce in un istante qualsiasi il valore di questi n parametri, si conoscono pure le loro derivate rispetto al tempo e si possono calcolare di conseguenza i valori di questi stessi parametri in un istante precedente o successivo. In altri termini, questi n parametri soddisfano n equazioni differenziali della forma

$$\frac{dx_i}{dt} = \varphi_i(x_1, x_2, \dots, x_n) \quad (i = 1, 2, \dots, n)$$

Queste equazioni ammettono $n - 1$ integrali e vi sono di conseguenza $n - 1$ funzioni di x_1, x_2, \dots, x_n che

rimangono costanti. Se diciamo allora che *vi è qualcosa che rimane costante*, enunciamo solo una tautologia. Sarà imbarazzante stabilire quale tra tutti i nostri integrali quello che deve assumere il nome di *energia*.

Non è in questo senso che si intende il principio di Mayer quando lo si applica ad un sistema limitato.

Si ammette allora che p dei nostri n parametri variano in modo indipendente, di modo che abbiamo solo $n - p$ relazioni, in genere lineari, tra i nostri n parametri e le loro derivate. Le scriverò

$$(0.0.1) \quad Y_i = X_{i,1}dx_1 + X_{i,2}dx_2 + \dots + X_{i,n}dx_n = 0 \\ (i = 1, 2, \dots, n - p)$$

essendo $X_{i,k}$ funzioni di x_1, x_2, \dots, x_n .

Supponiamo, per semplificare l'enunciato che la somma dei lavori delle forze esterne sia nulla come quella delle quantità di calore cedute all'esterno. Ecco allora quale sarà il significato del nostro principio:

Vi è una combinazione di Y_i che è un differenziale esatto; cioè che si possono trovare $n - p$ funzioni

$$Z_1, Z_2, \dots, Z_{n-p}$$

di x_1, x_2, \dots, x_n tali che

$$Z_1Y_1 + Z_2Y_2 + \dots + Z_{n-p}Y_{n-p}$$

sia un differenziale esatto.

Ma come si può fare quando si hanno parecchi parametri le cui variazioni sono indipendenti? Questo è il caso in cui vi sono forze esterne (benché abbiamo supposto, per semplificare, che la somma algebrica dei lavori di queste forze sia nullo). Se infatti il sistema fosse completamente sottratto ad ogni azione esterna, i valori dei nostri n parametri in un istante dato basterebbero a determinare lo stato del sistema in un qualsiasi istante successivo, rimanendo nell'ipotesi deterministica: ricadremmo quindi nella stessa difficoltà precedente.

Se lo stato futuro non fosse completamente determinato dal suo stato attuale, cosa che dipende anche dallo stato dei corpi estesi al sistema. Ma allora è verosimile che esistano equazioni come le relazioni 0.0.1 indipendenti da questo stato dei corpi esterni? e se in certi casi crediamo di poterle trovare, non è solo a causa della nostra ignoranza e poiché l'influenza dei corpi è troppo debole per poter essere percepita tramite la nostra esperienza?

Se il sistema non è visto come completamente isolato, è probabile che l'espressione rigorosamente esatta della sua energia interna dovrà dipendere dallo stato dei corpi esterni. Prima ho pure supposto che la somma dei lavori delle forze esterne fosse nulla, e, se si non si vuole questa limitazione un poco artificiosa, l'enunciato diviene ancora più difficile.

Per formulare il principio di Mayer dandogli un senso assoluto, bisogna estenderlo a tutto l'Universo, e allora ci si ritrova di fronte alla stessa difficoltà che si voleva evitare.

Riassumendo, e per impiegare il linguaggio ordinario, la legge di conservazione dell'energia può avere un solo significato, cioè avere una proprietà comune a tutte le possibili; ma, nell'ipotesi determinista, ve ne una sola possibile, e allora la legge non ha più senso.

Nell'ipotesi indeterminista, al contrario, essa ne assumerebbe uno, anche volendolo intendere in senso assoluto; apparirebbe come una limitazione imposta alla libertà.

Ma questo termine mi avverte che sto fuorviando e che esco dal campo delle Matematiche e della Fisica. Mi fermo quindi e voglio lasciare una sola impressione da questa discussione: la legge di Mayer è una forma assai flessibile nella quale si può far rientrare tutto quanto si vuole. Non voglio dire che essa non corrisponde ad alcuna realtà oggettiva, né che si riduce ad una semplice tautologia, poiché, in ogni caso particolare, e fatto salvo il fatto che non ci si vuole spingere fino all'assoluto, essa ha un senso perfettamente chiaro.

Questa duttilità è un motivo per credere alla sua lunga durata, e poiché essa scomparirà solo per fondersi in una armonia superiore, possiamo lavorare con tranquillità ed appoggiarsi su di essa, certi che il nostro lavoro non andrà perso.

Quasi tutto ciò che ho detto si applica al principio di Clausius. Ciò che lo distingue è il fatto di essere espresso mediante una disuguaglianza. Si dirà forse che non è lo stesso delle altre leggi fisiche, poiché la loro precisione è sempre limitata dagli errori sperimentali. Ma esse mostrano meno la pretesa di essere prime approssimazioni e che si spera di poterle rimpiazzare poco per volta con leggi sempre più precise. Se, al contrario, il principio di Clausius si riduce ad una disuguaglianza, non è per l'imperfezione dei nostri metodi osservativi, ma per la natura stessa della questione.

Per spiegare per quali ragioni tutti i fisici hanno adottato questi due principi, non ho trovato di meglio che seguire nella mia esposizione il percorso storico. Lo spettacolo dei lunghi tentativi con i quali l'uomo giunge alla verità è da sé alquanto istruttivo. Si evidenzierà il ruolo importante giocato dalle diverse idee teoriche o anche metafisiche, oggi abbandonate o viste con dubbio. Servizio singolare che ci ha reso ciò che è forse l'errore! I due principi, appoggiati ora su solide prove sperimentali, sono sopravvissuti a queste fragili ipotesi, senza le quali non sarebbero forse ancora stati scoperti. È così che ci sbarazza delle stampelle che sorreggono una volta quando è completamente costruita.

Questo modo di esporre aveva tuttavia un inconveniente, quello di obbligarmi a dilungarmi alquanto. Volendo, per esempio, conservare i ragionamenti di Carnot e Clausius, ho dato due dimostrazioni del teorema di Clausius; la prima, applicabile solo a certi sistemi; la seconda, assolutamente generale, ma basata sulla prima.

Ne è risultato che non ho potuto evitare una distinzione alquanto artificiosa tra le due categorie di corpi, a seconda che il loro stato è definito da due sole variabili, o da un maggior numero. Questa distinzione, che non corrisponde a nulla di reale, si ritroverà in ogni istante in questa Opera. Può sembrare che vi attribuisca una importanza enorme, mentre nulla è più lontano dal mio pensiero.

Ho dovuto insistere sull'equazione di Clausius

$$(0.0.2) \quad \int \frac{dQ}{T} > 0$$

applicata ai fenomeni irreversibili, poiché essa ha generato lunghe polemiche.

Il mio punto di partenza è l'assioma di Clausius:

«Non si può far passare calore da un corpo freddo ad un corpo più caldo».

Avevo solo da ricercare quale fosse la generalità e, per esempio, se fosse ancora vero quando si analizzano fenomeni chimici irreversibili. È al solo sperimentatore che spetta di definire tale questione. Il ruolo del matematico è più modesto.

Fissare il significato preciso della disuguaglianza 0.0.2, cercare quali ipotesi bisogna associare all'assioma di Clausius affinché questa disuguaglianza venga necessariamente dedotta, ecco il compito che mi ero permesso di affrontare e che mi sono sforzato di portare a termine.

Realizzando le mie dimostrazioni, sono un poco spaventato dalla lunghezza del Capitolo in cui tratto delle macchine a vapore. Spero che il lettore, vedendo il numero di pagine, non si aspetti di trovare una teoria completa e soddisfacente e che non mi faccia segno dello sua delusione.

Una simile teoria non può essere fatta e non ho anche la competenza necessaria per esporre lo stato attuale della questione. Ho voluto soltanto mostrare con un esempio quale uso si debba fare del teorema di Clausius; ho voluto mostrare anche quale è la complessità di questi tipi di problemi e a quali errori ci si espone quando li si vuole ignorare.

In uno delle sue prefazioni spirituali, M. Bertrand prende in giro con grande acume gli autori che ammassano nelle loro opere integrali sgradevoli, e che non saprebbero calcolare, poiché sono obbligati a far comparire sotto il segno di somma funzioni sconosciute che l'esperienza non ha ancora individuato. In questo Capitolo, ho meritato tali critiche e sarei non scusabile se avessi avuto altro scopo se non quello di far meglio comprendere il significato della disuguaglianza 0.0.2.

L'oggetto dei due Capitoli successivi è l'applicazione dei teoremi di Mayer e di Clausius ai fenomeni chimici ed elettrici. Qualche volta questa teoria è stata esposta come se la si volesse dedurre interamente da questi due soli principi. Si pensa che spaventati da tale prodigiosa fecondità molti scienziati eminenti abbiano considerato dubbia la disuguaglianza di Clausius. Ma è solo un'illusione; la fecondità dei nostri due principi rimane senza dubbio grande; tra tutte le leggi dimostrate dall'esperienza, essi permettono di dedurre un altro che ne è per così dire il reciproco. L'aria si dilata quando si scalda, pertanto si riscalda quando si comprime, ecc. Da ciò, la Termodinamica raddoppia in qualche modo le nostre conoscenze; è molto, ma non tutto. Da un maggiore qualsiasi, non si può trarre alcuna conclusione se non gli si aggiunge un minore, e, se a volte sembra non essere così, è perché la misura è sotto estesa.

Credo conveniente ristabilirla, perché è spesso una ipotesi e tutte le ipotesi devono essere enunciate in modo esplicito. Certamente è permesso farne; senza queste, non si avrebbe Fisica matematica, poiché l'oggetto di questa scienza è precisamente quello di verificare le ipotesi traendone conseguenze controllabili sperimentalmente. Il pericolo sarebbe avanzarne senza coglierne. Pericolo che ho cercato di evitare.

Non basta pure fare eccezione per le ipotesi più semplici. Se esse ci appaiono tali, spesso è perché il caso ci ha fatto adottare certe variabili. Non penseremmo così se avessimo fatto altre scelte. È anche dalle ipotesi semplici che bisogna diffidare di più, poiché sono quelle che hanno le maggiori possibilità di passare inosservate.

È a queste idee che mi sono ispirato nello studio della dissociazione del fenomeno Peltier; ho cercato di far vedere che è impossibile costruire *a priori* la legge di dissociazione delle miscele omogenee o quella della dissociazione delle miscele eterogenee, ma che si può tentare di dedurle una dall'altra.

Termino con la teoria dei sistemi monociclici. Ne citerò qui una mia conclusione:

Il meccanismo è incompatibile con il teorema di Clausius.

Vi sono due tipi di meccanismi.

Ci si può rappresentare l'Universo come formato di atomi incapaci di agire a distanza gli uni dagli altri e muovendosi in linea retta nelle diverse direzioni, finché tali direzioni non siano modificate da urti. Le leggi dell'urto sono le stesse di quelle dei corpi elastici. Oppure si può supporre che questi atomi possano agire a distanza e che l'azione reciproca di due atomi si riduca all'attrazione o alla repulsione dipendente solo dalla distanza.

La prima concezione è evidentemente solo un caso particolare della seconda; mostro che entrambe sono incompatibili con i principi della Termodinamica.

Ho avuto due volte l'occasione di essere in disaccordo con M. Duhem; potrebbe sorprendere che lo citi solo per contrastarlo, e sarò desolato che egli pensi a qualche malevola intenzione. Non supporrò, spero, che io disconosca i servigi che egli ha reso alla Scienza. Ho soltanto creduto più utile insistere sui punti o sui suoi

risultati che mi sembravano meritevoli di essere completati, piuttosto che su quelli che avrei potuto soltanto ripetere.

H. POINCARÉ

Parte 1

TERMODINAMICA

La Termodinamica si basa su due principi:

- (1) Il principio della *conservazione dell'energia* di cui un caso particolare, il più interessante dal punto di vista che ci interessa, è il principio dell'*equivalenza del calore* detto anche *principio di Mayer*;
- (2) Il principio della *dissipazione dell'entropia*, più spesso detto *principio di Carnot* o *principio di Clausius*.

Studieremo in seguito questi due principi, così come le loro conseguenze più immediate. I primi Capitoli saranno principalmente dedicati alla storia della scoperta di tali principi.

Il principio di conservazione dell'energia.

1. Scoperta del principio di equivalenza

È difficile dire a chi appartiene l'onore di avere scoperto il principio dell'equivalenza tra il calore e il lavoro meccanico.

Sadi Carnot sembra averlo riconosciuto verso la fine della propria vita; ma le sue ricerche su questo argomento, consegnate nelle Note manoscritte pubblicate solo in questi ultimi anni, rimasero a lungo ignorate e non furono di alcun vantaggio per la Scienza. Fu riservato a Robert Mayer ritrovarle e farle conoscere.

Ma, nel momento in cui Mayer enunciò questo principio, Joule era impegnato in esperienze che dovevano infallibilmente portarlo alla sua scoperta e che divennero la migliore dimostrazione della sua esattezza. Colding, senza conoscere i lavori di Mayer e di Joule, stava per giungere allo stesso risultato.

Questa simultaneità di ricerche, convergono verso lo stesso scopo, richiama la scoperta del calcolo infinitesimale, scoperta sulla quale Newton e Leibniz possiedono uguali diritti.

Ma, affinché una verità appaia anche nello stesso tempo a scienziati che lavorano separatamente, e tale fatto non è raro nella storia della Scienza, è necessario che le menti siano preparate. Non si può quindi separare l'esposizione del principio di Mayer dal movimento scientifico che precedette la sua scoperta.

2. L'impossibilità del moto perpetuo.

Le prime tracce dell'idea della conservazione dell'energia risalgono a molto lontano.

Per tutto il tempo la scoperta del moto perpetuo è stata il fine delle ricerche. Galileo, ispirandosi alle condizioni di funzionamento delle macchine semplici, affermò per primo l'impossibilità di un tale moto.

Prendiamo un verricello, per esempio. Sia Q la forza agente sulla corda che si avvolge sul cilindro, di raggio r , del verricello. Possiamo equilibrarla applicando alla manovella una forza minore, $Q \frac{r}{R}$, essendo R il raggio della circonferenza descritta dal perno della manovella. Se la macchina si muove di moto uniforme, queste due forze, la resistenza e la potenza, stanno ancora nello stesso rapporto. Possiamo pertanto con una data forza far salire un corpo il cui peso sta a questa forza nel rapporto $\frac{R}{r}$, maggiore dell'unità. Ma, se moltiplichiamo la forza, non creiamo lavoro, poiché la velocità del punto di applicazione della resistenza sta a quella del punto di applicazione della potenza nel rapporto $\frac{r}{R}$, inverso del precedente. In un moto, il lavoro della resistenza è uguale a quello della potenza.

Galileo verificò questa uguaglianza per la muffola e, in generale, per tutte le macchine semplici. Ma osservò che bisognava prendere per resistenza, non la forza utile sviluppata, ma questa forza aumentata di quelle che risultano dalle resistenze passive come l'attrito. Queste ultime forze esistendo per forza in tutti i meccanismi materiali, Galileo ne concluse, a ragione, che il lavoro utile è sempre minore del lavoro della potenza. Lavoro non può quindi essere creato e, di conseguenza, il moto perpetuo è impossibile.

3. Ma se nessuna macchina può creare lavoro, non è evidente che il lavoro non possa essere distrutto. La conservazione dell'energia non sarebbe quindi una conseguenza dell'impossibilità del moto perpetuo, benché il reciproco sia vero. Galileo non poteva quindi rendersi conto di avere conservazione dell'energia nelle macchine che studiava.

Tuttavia si trova nelle opere del grande fisico del XVII secolo, in un caso particolare, cioè nel caso in cui interviene solo il peso, quando *si suppone l'attrito nullo*. Si sa, infatti, che Galileo ha dimostrato che la velocità acquisita da un grave cadendo da un'altezza h è $\sqrt{2gh}$, qualunque sia la natura del cammino percorso dal corpo a causa dei suoi vincoli; si ha pertanto

$$v = \sqrt{2gh}$$

o

$$\frac{v^2}{2} - gh = 0$$

Il primo termine di questa relazione è l'energia dovuta alla forza viva del corpo, assumendo la sua massa come unitaria; il secondo $-gh$, è, a meno di una costante, l'energia potenziale di questo stesso corpo, o meglio, del sistema composto dal corpo e dalla terra; di conseguenza, l'uguaglianza precedente dice che la somma di queste due energie è costante, in altri termini che vi è conservazione dell'energia. Huyghens estese lo stesso principio a un *sistema* di corpi pesanti.

4. Il principio della conservazione della quantità di moto

Qualche anno dopo, Descartes enunciò il principio della *conservazione della quantità di moto*. La sua dimostrazione non ha nulla di scientifico: «Essendo Dio immutabile, disse, ha dovuto conservare la stessa quantità di moto». D'altra parte, come l'intendeva Descartes, questo principio è falso, è irragionevole.

Infatti, la quantità di moto di un sistema è la somma dei prodotti della masse dei punti materiali che lo compongono per le velocità di questi punti. Se quindi m_1, m_2, \dots, m_i sono le masse di questi punti, $\xi_1, \eta_1, \zeta_1, \dots, \xi_i, \eta_i, \zeta_i$ le componenti delle loro velocità lungo i tre assi, il principio di conservazione della quantità di moto si esprime con

$$\sum m_i v_i = \text{cost}$$

essendo v_i

$$v_i = \sqrt{\xi_1^2 + \eta_1^2 + \zeta_1^2}$$

L'inesattezza di questa uguaglianza è evidente. Per convincersene basta sottolineare che, se è vera nel moto assoluto, cessa di esserlo nel moto relativo quando gli assi sono dotati di un moto di traslazione¹.

Modificato convenientemente, il principio di Descartes è divenuto uno dei principi decisivi della Meccanica: *il principio delle quantità di moto proiettate*. Si esprime tramite le relazioni

$$\sum m_i \xi_i = \text{cost} \quad \sum m_i \eta_i = \text{cost} \quad \sum m_i \zeta_i = \text{cost}$$

e si enuncia: la somma delle proiezioni su un asse qualsiasi delle quantità di moto di un sistema (e non più la somma delle quantità di moto stesse) è costante. È a Huyghens che si deve tale modifica.

5. La forza viva

D'altronde, nonostante gli errori, il principio di Descartes ha una grande importanza storica; ha preparato e condotto Leibniz ad introdurre la *forza viva*.

Così come Descartes, e per le stesse ragioni metafisiche, Leibniz ammette che *qualcosa* deve rimanere immutato nell'universo. Avendo notato che il quadrato della velocità di un punto è la somma dei quadrati delle componenti, fa osservare che il prodotto

$$m_i v_i^2 = m_i \xi_i^2 + m_i \eta_i^2 + m_i \zeta_i^2$$

è la somma di tre prodotti analoghi dove compaiono velocità ξ_i, η_i, ζ_i di direzioni arbitrarie. Ne conclude che in un sistema di punti materiali, dove le velocità hanno direzioni qualsiasi, la forza viva da considerare è la somma $\sum m_i v_i^2$ di questi prodotti, e non, come faceva Descartes, la somma $\sum m_i v_i$. Leibniz introdusse inoltre quella che si chiama *l'azione motrice* e *l'azione latente*, e, per esso, ciò che rimane costante, è la forza motrice, somma della forza viva e dell'azione latente. Leibniz era quindi sulla strada della scoperta del principio della conservazione dell'energia.

Sembra che Leibniz abbia avuto l'intuizione delle nostre attuali idee. Infatti, secondo questo matematico, se l'azione motrice sembra disperdersi in certi casi, dipende dal fatto che i moti osservabili sono trasformati in moti molecolari. Non poteva esprimere più chiaramente l'ipotesi che è stata all'origine della Teoria meccanica del calore.

6. Il teorema delle forze vive.

Le idee di Leibniz non tardarono ad essere precisate; se ne dedusse il teorema delle forze vive.

Siano m_1, m_2, \dots, m_i le masse dei punti di un sistema materiale; $x_1, y_1, \dots, x_i, y_i, z_i$ le coordinate di questi punti; $X_1, Y_1, \dots, X_i, Y_i, Z_i$ le componenti lungo gli assi della *risultante* di tutte le forze interne ed esterne che agiscono su ogni punto. Le equazioni del moto di uno di essi sono

$$\begin{aligned} m_i \frac{d^2 x_i}{dt^2} &= X_i \\ m_i \frac{d^2 y_i}{dt^2} &= Y_i \\ m_i \frac{d^2 z_i}{dt^2} &= Z_i \end{aligned}$$

La semi-forza viva del sistema ha come valore

$$W = \sum \frac{m_i}{2} \left[\left(\frac{dx_i}{dt} \right)^2 + \left(\frac{dy_i}{dt} \right)^2 + \left(\frac{dz_i}{dt} \right)^2 \right]$$

Derivando rispetto al tempo, si ottiene

$$\frac{dW}{dt} = \sum m_i \left(\frac{d^2 x_i}{dt^2} \frac{dx_i}{dt} + \frac{d^2 y_i}{dt^2} \frac{dy_i}{dt} + \frac{d^2 z_i}{dt^2} \frac{dz_i}{dt} \right)$$

¹Descartes si è accorto che il suo principio non è confermato dall'esperienza; ce se ne può assicurare leggendo una nota che segue la sua teoria dell'urto dei corpi; ma egli credeva che l'accordo si sarebbe ristabilito tenendo conto della quantità di moto dell'etere.

e, sostituendo in queste espressioni le derivate seconde rispetto al tempo con i loro valori tratti dalle equazioni del moto, si ottiene

$$\frac{dW}{dt} = \sum \left(X_i \frac{dx_i}{dt} + Y_i \frac{dy_i}{dt} + Z_i \frac{dz_i}{dt} \right)$$

o

$$dW = \sum (X_i dx_i + Y_i dy_i + Z_i dz_i)$$

Il secondo membro di questa uguaglianza rappresenta il lavoro di tutte le forze applicate al sistema quando i loro punti di applicazione subiscono spostamenti infinitesimi. Ne segue il seguente teorema: *La variazione della semi-forza viva di un sistema è uguale alla somma dei lavori compiuti da tutte le forze del sistema durante lo spostamento considerato.*

7. La conservazione dell'energia.

Limitiamoci al caso di un sistema soggetto solo a forze *interne* e supponiamo che queste forze ammettano una funzione delle forze, cioè che X_1, Y_1, \dots siano le derivate parziali rispetto alle coordinate di una stessa funzione $-V$ di queste coordinate; abbiamo allora

$$X_i = -\frac{dV}{dx_i} \quad Y_i = -\frac{dV}{dy_i} \quad Z_i = -\frac{dV}{dz_i}$$

Ma, non dipendendo V esplicitamente dal tempo, per ipotesi, la sua derivata rispetto a t è

$$\frac{dV}{dt} = \sum \left(\frac{dV}{dx_i} \frac{dx_i}{dt} + \frac{dV}{dy_i} \frac{dy_i}{dt} + \frac{dV}{dz_i} \frac{dz_i}{dt} \right)$$

e di conseguenza

$$dV = -\sum X_i dx_i + Y_i dy_i + Z_i dz_i$$

Da questa espressione deriva che la variazione della funzione delle forze è uguale, a meno del segno, a quella della semi-forza viva; abbiamo pertanto

$$dW + dV = 0$$

e integrando

$$W + V = cost$$

La semi-forza viva W di un sistema è detta *energia cinetica* o *in atto* del sistema; la funzione delle forze interne cambiata di segno, V , è la sua *energia potenziale*; infine, la somma di queste due energie, è l'*energia totale*; la relazione precedente dice che l'energia totale del sistema considerato è costante, cioè che vi è *conservazione dell'energia*.

8. Il lavoro delle forze esterne

Consideriamo ora il caso in cui il sistema non è *isolato*, dove sono presenti forze esterne. Siano $d\tau$ il lavoro di tali forze e $d\tau'$ quello delle forze interne per uno spostamento infinitamente piccolo. Se dW è la variazione della semi-forza viva, il teorema delle forze vive dà

$$dW = d\tau + d\tau'$$

Se supponiamo poi che le forze interne ammettano una funzione delle forze $-V$, abbiamo

$$dV = -d\tau'$$

Di conseguenza, sommando, otteniamo

$$dW + dV = d\tau$$

Il lavoro delle forze esterne durante uno spostamento è quindi uguale alla variazione dell'energia totale del sistema durante questo spostamento.

9. Caso in cui vi è conservazione dell'energia.

Per riconoscere se vi è sempre conservazione dell'energia, basta quindi ricercare se, in un caso qualunque, le forze interne ammettono una funzione delle forze.

Si sa che una tale funzione esiste quando i punti materiali del sistema si attraggono o si respingono lungo le rette congiungenti con una forza che dipendente solo dalla distanza che le separa, e se, inoltre, vi è uguaglianza tra l'azione e la reazione.

Quest'ultima condizione è sempre verificata in base al principio dell'*eguaglianza dell'azione e della reazione*, principio giustificato da tutti i fatti noti. Ma si possono immaginare sistemi nei quali le forze non soddisfano alle condizioni sopra e nei quali di conseguenza non si può avere conservazione dell'energia. I principi fondamentali della Meccanica non bastano quindi a dimostrare in tutta la sua generalità il principio della conservazione dell'energia: essi insegnano soltanto che questo principio è verificato tutte le volte in cui le forze interne del sistema considerato ammettono una funzione delle forze.

10. Le conseguenze dell'impossibilità del moto perpetuo.

Esaminiamo ora ciò che è possibile dedurre da questi risultati combinandoli con il principio dell'impossibilità del moto perpetuo introdotto da Galileo.

Mostriamo che se le forze che agiscono sui diversi punti del sistema dipendono solo dalle loro posizioni esiste una funzione delle forze.

Per semplificare la dimostrazione supponiamo il sistema ridotto a un punto materiale M soggetto a una forza che soddisfa alla condizione precedente e le cui componenti sono X, Y, Z .

La variazione della semi-forza viva di questo punto per uno spostamento elementare è, dal teorema delle forze vive,

$$dW = Xdx + Ydy + Zdz$$

Se il punto considerato passa dalla posizione M_0 alla posizione M , la variazione $W - W_0$ della semi-forza viva è data da

$$W - W_0 = \int (Xdx + Ydy + Zdz)$$

dove l'integrale è calcolato lungo la curva descritta dal punto mobile. Nel caso in cui il mobile ritorna alla sua posizione iniziale M_0 , l'integrazione deve allora essere fatta lungo una linea curva chiusa C ; sia allora I il valore di questo integrale.

11. Mostriamo che I è nullo.

Per prima cosa I non può essere positivo. Infatti, se lo fosse, la semi-forza viva aumenterebbe di I quando il punto materiale descrive la curva C ; facendogli percorrere n volte questa curva l'aumento sarebbe nI . Si potrebbe quindi far crescere indefinitamente la forza viva e, se la si impiegasse per compiere un lavoro, si otterrebbe il moto perpetuo, e ciò è contrario al principio di Galileo.

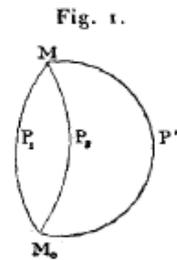
D'altra parte, I non può essere negativo. Infatti, se obblighiamo il punto mobile a descrivere la curva C nel senso inverso al precedente, le componenti X, Y, Z della forza riassumerebbero in ogni punto gli stessi valori del verso originario, poiché per ipotesi X, Y, Z dipendono solo dalla posizione del loro punto di applicazione; ma dx, dy, dz cambiano di segno; di conseguenza l'elemento differenziale

$$Xdx + Ydy + Zdz$$

cambia allo stesso modo di segno. La variazione della forza viva quando il punto materiale ritorna alla sua posizione iniziale è quindi allora $-I$, cioè positiva. Ora, da quanto prima detto, questa variazione positiva introdurrebbe la possibilità del moto perpetuo. Di conseguenza $-I$ non può essere positivo, cioè I non può essere negativo.

Questa quantità non potendo essere né positiva né negativa è quindi necessariamente nulla.

12. Risulta immediatamente da ciò che la variazione della forza viva, quando il punto passa per dalla posizione M_0 alla posizione M , è indipendente dal cammino descritto per passare da una all'altra di queste posizioni.



Siano dati, infatti, due cammini qualunque M_0P_1M e M_0P_2M (fig. 1) per i quali le variazioni della forza viva sono rispettivamente I_1 e I_2 . Chiamiamo I' questa variazione quando il punto passa da M a M_0 con il percorso $MP'M_0$.

Avremo, da quanto detto,,

$$I_1 + I' = 0 \quad e \quad I_2 + I' = 0$$

da cui

$$I_1 = I_2$$

Ma I_1 e I_2 sono i valori dell'integrale

$$\int Xdx + Ydy + Zdz$$

calcolato lungo le curve M_0P_1M e M_0P_2M . Poiché esse sono uguali il valore dell'integrale dipende solo dai suoi limiti. È una condizione sufficiente affinché la quantità posta sotto il segno di integrazione sia un differenziale esatto. Vi è quindi una funzione delle forze e, di conseguenza, conservazione dell'energia.

13. Consideriamo ora il caso in cui la forza dipende non solo dalla funzione del suo punto di applicazione, ma anche dalla velocità di tale punto.

Ripetendo il ragionamento del paragrafo 11 si troverà che I non può essere positivo. Ma non si può affermare che questa quantità non sia negativa, poiché la dimostrazione data in precedenza non si applica più. Infatti, quando si cambia il verso del moto del punto materiale sulla curva chiusa, si cambia nello stesso tempo quello della velocità; siccome X, Y, Z dipendono da questa velocità non si può più affermare che queste componenti possiedono, nello stesso punto della curva, lo stesso valore qualunque sia il verso del moto; di conseguenza, la variazione I della forza viva può non solo cambiare di segno, ma anche in valore assoluto quando si inverte il verso del moto. Il valore dell'integrale del lavoro può dunque dipendere dal cammino descritto dal punto di applicazione e non vi è quindi una funzione delle forze. Non si può allora affermare che si abbia conservazione dell'energia nel sistema. Tali erano le conseguenze alle quali lo studio dei principi della Dinamica aveva condotto gli scienziati alla fine del XVIII secolo.

CALORIMETRIA

14. Il fluido calorifico.

Lo stato delle scienze matematiche verso la fine del XVIII secolo permetteva quindi di prevedere che, almeno in un grande numero di casi, vi è conservazione dell'energia nei fenomeni meccanici.

Ma, mentre i matematici perfezionavano i loro metodi e assicuravano, con ragionamenti rigorosi, fondamenta solide ai principi della Meccanica, i fisici studiavano il Calore e preparavano così, unitamente ai matematici, il principio di equivalenza.

Sfortunatamente, in quel periodo, i fluidi ipotetici avevano un posto preponderante nella spiegazione dei fenomeni fisici. Con il moto fluido si introdusse l'idea dell'indistruttibilità. Il fluido calorifico, i fluidi elettrici erano pensati come indistruttibili. Questa ipotesi non poteva avere alcuna conseguenza spiacevole sullo sviluppo dell'elettricità, poiché più tardi venne riconosciuta come esatta. Non fu così per il Calore: l'ipotesi della *conservazione del calorico* è falsa e impedì a lungo progressi significativi in questo settore della Fisica. Non tarderemo a dimostrarne l'inesattezza, ma bisogna prima presentare due nozioni indispensabili allo studio del Calore: la *temperatura* e la *quantità di calore*.

15. Temperatura

Quando due corpi sono messi a contatto, si osserva in genere un cambiamento di volume di ognuno di essi; al termine di un tempo più o meno lungo, questa variazione non si produce più.

Per definizione, due corpi sono a *temperature uguali* o in *equilibrio di temperatura* quando, messi a contatto, non subiscono alcuna variazione di volume.

Affinché questa definizione sia accettabile, serve che, se due corpi *A* e *B* sono separatamente in equilibrio di temperatura con un terzo *C*, siano pure in equilibrio tra loro. Questa condizione è verificata dall'esperienza. Vedremo in seguito che questo fatto sperimentale può essere visto come un caso particolare del secondo principio della Termodinamica.

16. Per misurare le temperature, è necessaria una ulteriore convenzione. Converremo che la temperatura di una massa di mercurio occupante un dato volume V è data dalla relazione

$$t = 100 \frac{V - V_0}{V_1 - V_0}$$

essendo V_0 il volume della massa quando è in equilibrio di temperatura con il ghiaccio fondente, V_1 il suo volume quando è in equilibrio di temperatura con il vapore acqueo bollente. La temperatura è detta allora espressa in gradi centigradi.

Quando vorremo valutare la temperatura di un corpo qualsiasi, lo metteremo a contatto con questa massa di mercurio; se non vi sono variazioni di volume, questi due corpi sono, secondo la definizione di temperature uguali, alla stessa temperatura, e, per conoscere il suo valore, basta applicare la relazione precedente. A causa del suo ruolo, la massa di mercurio considerata è detta *termometro*.

In generale, quando si mette un corpo a contatto con un termometro, vi è una variazione di volume dei due corpi; di conseguenza, la temperatura di entrambi varia finché viene raggiunto l'equilibrio di temperatura. Introducendo nella relazione che definisce la temperatura il volume che occupa allora il corpo termometrico, si ottiene solo la temperatura corrispondente a questa condizione di equilibrio. Vediamo pertanto che a meno di condizioni particolari, la temperatura alla quale il termometro si fermerà non sarà esattamente quella che aveva il corpo nel momento in cui è stato posto vicino al termometro.

17. Facciamo osservare che la convenzione adottata per la misura delle temperature è del tutto arbitraria. Non solo possiamo scegliere un corpo diverso dal mercurio, ma possiamo anche prendere come temperatura, invece del valore t definito dalla relazione precedente, il valore di una funzione $\theta = f(t)$, soggetta alla sola condizione di crescere costantemente con t . Quest'ultima ipotesi permette, infatti, di valutare le temperature, poiché se due corpi si trovano a temperature diverse t_1 e t_2 , quando si adotta la convenzione enunciata prima, i valori θ_1 e θ_2 corrispondenti sono pure diversi; inoltre, se t_1 è maggiore di t_2 , θ_1 è ugualmente maggiore di θ_2 , poiché la funzione θ può essere crescente al crescere di t . Vedremo in seguito l'importanza di questa osservazione, e vedremo che la Termodinamica ci fornisce una definizione razionale di ciò che si può chiamare la *temperatura assoluta*, definizione dove non compare alcuna convenzione di carattere arbitrario.

18. Quantità di calore

Avendo a disposizione un modo per misurare le temperature, è possibile, con nuove convenzioni, misurare la quantità di calore.

Se mettiamo a contatto un corpo A ad una temperatura t_0 e un corpo B ad una temperatura superiore a t_1 , l'esperienza mostra che la temperatura del primo si innalza, mentre quella del secondo si abbassa. Esprimiamo questo fatto dicendo che B cede calore ad A .

In certi casi, uno dei corpi, B per esempio, non può variare la temperatura; è quanto avviene quando B è sede di un fenomeno fisico che si effettua a temperatura costante come la fusione. Tuttavia, ammetteremo pure che vi è scambio di calore e, se la temperatura di A si innalza, diremo che il calore è ceduto a questo corpo da B . Può pure avvenire che un corpo cede calore, benché la sua temperatura continui a salire; è che succede, per esempio, quando si comprime un gas; questo gas si riscalda, sebbene, divenuto più caldo dei corpi nelle vicinanze, cede loro calore per irraggiamento e conduzione.

È pertanto necessario dare una definizione più precisa e al riparo da queste obiezioni.

- (1) Se un corpo (o un sistema di corpi) B , sottratto all'azione delle forze esterne, subisce un cambiamento di stato qualunque, diremo che la quantità di calore ricevuto da questo corpo B è nulla.
- (2) Se un corpo B è messo a contatto con un corpo A e il sistema di questi due corpi sia sottratto a tutti le azioni esterne; se esso subisce un cambiamento di stato β mentre il corpo A subisce un cambiamento di stato α ; se, poi, un altro corpo B' è messo a contatto dello stesso corpo A e subisce un cambiamento β' mentre il corpo A subisce lo stesso cambiamento α , cioè parte dallo stesso stato iniziale, per approdare allo stesso stato finale passando per gli stessi stati intermedi, diremo che la quantità di calore ricevuta o ceduta da B durante il cambiamento β è uguale alla quantità di calore ricevuto o ceduto da B' durante il cambiamento β' .
- (3) Se un corpo B è messo a contatto di K chilogrammi del corpo A e subisce il cambiamento β , mentre questi K chilogrammi subiscono il cambiamento α ; se, poi, il corpo B' è a contatto di K' chilogrammi dello stesso corpo A , e subisce il cambiamento β' mentre questi K' chilogrammi subiscono lo stesso cambiamento α ; diremo che la quantità di calore ricevuta da B nel cambiamento β sta a quella che riceve B' nel cambiamento β' come K sta a K' .
- (4) Abbiamo così un mezzo per definire il rapporto tra due quantità di calore quando questo rapporto è positivo, per estendere la definizione al caso in cui questo rapporto è negativo, stabiliremo che il calore ricevuto da B nel cambiamento β è uguale e di segno contrario al calore ricevuto nel cambiamento inverso.

Affinché queste definizioni siano accettabili, serve che il rapporto così definito non dipenda dal corpo A utilizzato per misurarlo e dal cambiamento α subito da questo corpo A ; ciò non è per nulla evidente *a priori*, ma l'esperienza lo conferma. Vedremo in seguito che questo fatto sperimentale è un caso particolare del principio di equivalenza.

Il corpo A impiegato per riconoscere l'uguaglianza e la disuguaglianza delle quantità di calore si chiama il *corpo calorimetrico*.

19. Sottolineiamo che nel caso della temperatura abbiamo, contrariamente a ciò che facciamo per la quantità di calore, specificato la natura del corpo termometrico prima di definire ciò che si intende per temperatura più alta di un'altra. Se tutti i corpi aumentassero di volume quando la loro temperatura aumenta, noi avremmo potuto, dalla definizione di temperature uguali, dire che un corpo B si trova ad una temperatura più elevata di un corpo A , quando, essendo questi corpi messo a contatto, il volume di B diminuisce mentre quello di A aumenta. Ne sarebbe risultata qualche semplificazione. Ma certi corpi, l'acqua, per esempio, diminuiscono di volume quando la loro temperatura aumenta entro certi intervalli, non possiamo adottare, per la misura delle temperature, il modo di esposizione che abbiamo descritto.

20. D'altronde, è necessario scegliere un corpo calorimetrico particolare quando si vogliono esprimere le quantità di calore con dei numeri.

Il corpo calorimetrico universalmente adottato è l'acqua alla temperatura 0.

L'Unità della quantità di calore, la caloria, è la quantità di calore necessaria per innalzare da 0° a $1^\circ C$ la temperatura di 1^{kg} di acqua. Di conseguenza, quando un corpo B a contatto con n chilogrammi di acqua a 0° innalza la loro temperatura di 1° , diremo che B libera n calorie. Nel caso contrario in cui B raffredda da 1° a 0° una massa d'acqua di n chilogrammi, diremo che B assorbe n calorie.

21. Relazione fondamentale di un corpo.

La densità di un corpo dipende sia dalla sua temperatura t sia dalla sua pressione p ; di conseguenza, il volume v occupato dall'unità di massa di un corpo, altrimenti detta il volume specifico, dipende da entrambe queste due quantità. Esiste quindi una relazione

$$\varphi(p, v, t) = 0$$

tra il volume specifico, la temperatura e la pressione; è questa la relazione detta la *relazione fondamentale* del corpo.

È facile trovarne l'espressione per i gas che seguono la legge di Mariotte e di Gay-Lussac.

Secondo la legge di Mariotte il prodotto pv è costante per una stessa temperatura; di conseguenza pv è una funzione solo di t . D'altra parte, dalla legge di Gay-Lussac, per una pressione costante, il volume è proporzionale al binomio di dilatazione $1 + \frac{1}{273}t$; pv è pertanto proporzionale a questo stesso binomio e possiamo scrivere

$$pv = R(273 + t)$$

Tale è la relazione di un gas perfetto.

La quantità R presente varia con la natura del gas considerato. È facile vedere, secondo il modo in cui questa quantità è stata introdotta, che essa è inversamente proporzionale al peso specifico del gas.

22. Temperatura assoluta.

La relazione fondamentale dei gas perfetti si riduce a

$$pv = RT$$

se poniamo

$$T = 273 + t$$

Clausius ha dato alla quantità T definita da questa relazione il nome di *temperatura assoluta*.

Questa definizione di Clausius solleva una obiezione importante. I gas perfetti non esistono in natura; daremo in seguito l'effettiva definizione della temperatura assoluta, definizione che ci solleva da tale difficoltà. Mi limiterò a dire per ora che, se si conviene di porre

$$T = t + 273^\circ$$

essendo t la temperatura centigrada prima definita, la relazione caratteristica dei gas naturali differirà poco da

$$pv = RT$$

Considerando la temperatura T così definita, la relazione fondamentale di un corpo si scriverà

$$\varphi(T, v, p) = 0$$

o ancora, risolvendo rispetto a T ,

$$T = f(p, v)$$

23. Calore specifico a pressione costante.

Supponiamo che si innalzi la temperatura di un corpo di dT mantenendo la pressione costante, e sia dv l'aumento del suo volume specifico.

Per produrre tale innalzamento di temperatura serve fornire al corpo una quantità di calore CdT ; è questo coefficiente C che si chiama *calore specifico a pressione costante*.

Questa quantità di calore può esprimersi in altro modo. Possiamo, infatti, considerare T come una funzione di p e di v ; di conseguenza

$$dT = \frac{dT}{dp} dp + \frac{dT}{dv} dv$$

Ma, poiché, per ipotesi, la pressione si mantiene costante, questa uguaglianza si riduce a

$$dT = \frac{dT}{dv} dv$$

Di conseguenza abbiamo per la quantità di calore cercata

$$CdT = C \frac{dT}{dv} dv$$

24. Calore specifico a volume costante.

Ammettiamo ora che, per un innalzamento di temperatura dT , la pressione varia di dp , rimanendo il volume costante. Per effettuare questa trasformazione il corpo ottiene dall'ambiente una quantità di calore cdT . Questo coefficiente c è il *calore specifico a volume costante*.

Come in precedenza questa quantità di calore si può mettere sotto un'altra forma, cioè

$$cdT = c \frac{dT}{dp} dp$$

25. Calore assorbito durante una trasformazione elementare.

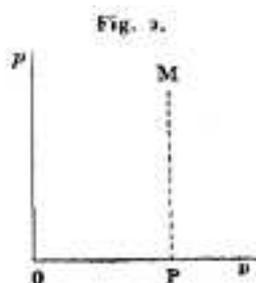
Se, per un innalzamento di temperatura dT , il volume specifico varia di dv nello stesso tempo in cui la pressione varia di dp la quantità di calore dQ presa dai corpi circostanti è, a meno di piccoli infinitesimi, uguale alla somma delle quantità trovate nei due casi precedenti. Abbiamo quindi

$$dQ = C \frac{dT}{dv} + c \frac{dT}{dp}$$

Sottolineiamo che C e c sono funzioni qualsiasi di p e di v . La quantità di calore dQ non è quindi, in generale, un differenziale esatto.

26. Rappresentazione geometrica dello stato termico di un corpo.

Poiché le tre quantità p, v, T sono legate da una relazione fondamentale, i loro valori sono determinati quando si conoscono i valori di due di loro, p e v , per esempio, che possono essere viste come variabili indipendenti. Di conseguenza, se noi tracciamo due assi di coordinate rettangolari Op e Ov (fig. 2) e portiamo in ascissa una lunghezza OP uguale al volume specifico di un corpo e in ordinate una lunghezza PM uguale alla pressione del corpo, nello stesso istante, il punto M così ottenuto determina pienamente con la sua posizione lo stato termico del corpo, purché sia nota la relazione fondamentale.



Il punto M è detto il *punto rappresentativo dello stato del corpo*. Questo modo di rappresentare lo stato termico di un corpo è dovuto a Clapeyron.

27. Curve isoterme e curve adiabatiche.

Quando lo stato termico del corpo varia in modo continuo il punto rappresentativo descrive una curva. Tra le infinite curve ottenibili due sono particolarmente importanti da considerare.

Se supponiamo che la temperatura rimanga costante per tutta la trasformazione, la relazione fondamentale del corpo dà

$$f(p, v) = \text{cost}$$

La curva corrispondente a questa equazione e che descrive il punto rappresentativo durante una trasformazione si chiama una *isoterma*.

Nel caso in cui la trasformazione avvenga senza che il corpo assorba o ceda calore ai corpi circostanti la curva descritta dal punto M si chiama una *adiabatica*.

Per avere la sua equazione basta scrivere che la quantità di calore dQ , di cui abbiamo in precedenza trovato l'espressione (25), è uguale a zero; questa equazione è quindi

$$c \frac{dT}{dv} dv + C \frac{dT}{dp} dp = 0$$

Si vede immediatamente che il coefficiente angolare della tangente in un punto di questa curva ha come valore

$$-\frac{C \frac{dT}{dv}}{c \frac{dT}{dp}}$$

28. Conseguenza dell'ipotesi dell'indistruttibilità del calorico.

Tutto ciò che abbiamo detto vale, che si abbia o no, conservazione del calorico.

Ammettere che il carico è indistruttibile, come ponevano tutti i fisici all'inizio del XIX secolo, è ammettere che la quantità di questo fluido contenuto in un corpo riprende lo stesso valore quando il corpo ritorna allo stesso stato, qualunque sia la trasformazione subita.

Di conseguenza la quantità Q di calorico assorbito dai corpi circostanti in una trasformazione deve dipendere solo dallo stato iniziale e dallo stato finale del corpo che si trasforma. Questi stati essendo completamente definiti dai valori corrispondenti di p e di v , Q è pertanto una funzione di queste variabili dipendendo solo dai loro valori agli estremi e non dipendendo dal modo in cui effettuano le loro variazioni. Se dQ è la quantità di calorico assorbita in una trasformazione elementare, Q ha ugualmente come valore l'integrale di dQ preso lungo la curva

descritta dal punto rappresentativo. Il valore di questo integrale dipende quindi solo dai valori delle variabili agli estremi, e, di conseguenza, dQ è un differenziale esatto.

Così l'ipotesi della conservazione del calorico torna ad ammettere che dQ è un differenziale esatto. La nota che abbiamo fatto al paragrafo 25 basta per convincerci che questa ipotesi non si impone in alcun modo; vedremo d'altronde poi che essa è falsa. Ma gli antichi fisici, credendo all'esistenza materiale del calorico, erano portati ad ammetterlo e nessuno nell'ultimo secolo lo metteva in dubbio.

29. L'attrito libera calore.

Ma queste considerazioni teoriche non erano necessarie per far dubitare dell'esattezza dell'ipotesi dell'indistruttibilità del calorico; l'osservazione attenta dei fatti noti alla fine del XVIII secolo poteva bastare.

L'attrito libera calore. La prova si trova costantemente sotto gli occhi. Inoltre, la celebre esperienza di Rumford alla fonderia dei cannoni di Monaco ne era una dimostrazione perentoria.

Ma, invece di vedere in questo fenomeno una trasformazione del lavoro meccanico in calore, i fisici ne cercarono una spiegazione conforme alle loro idee. Essi ammisero che il calore specifico dei trucioli di bronzo che si staccavano dal cannone durante l'operazione di foratura era inferiore a quello del bronzo compatto che costituiva i cannoni stessi. Da ciò, dicevano, la messa in libertà di una certa quantità di calorico.

Essendo l'attrito sempre accompagnato dall'usura dei corpi a contatto, la spiegazione precedente si estendeva a tutti i casi.

L'innalzamento della temperatura che deriva dalla compressione dei gas si spiegava in modo analogo: la capacità calorifica di una massa gassosa era supposta diminuire assieme al volume.

30. Tuttavia Rumford non si era limitato a mostrare che l'attrito libera calore. Aveva, inoltre, misurato il calore specifico del bronzo dei cannoni e quello della limatura proveniente dalla loro foratura; aveva trovato lo stesso valore. Questo risultato rovesciava la spiegazione che abbiamo ricordato.

Un'altra esperienza dovuta a Davy aveva la stessa conseguenza. Davy aveva constatato che, se si sfregano uno contro l'altro dei pezzi di ghiaccio, essi fondono. Essendo il calore specifico dell'acqua superiore a quello del ghiaccio, si poteva attribuire la produzione del calore necessario alla fusione del ghiaccio ad una differenza tra i calori specifici del corpo sfregato e del corpo derivante dallo sfregamento.

Ma le esperienze di Rumford e di Davy passarono inosservate e la fede dei fisici nel principio di conservazione del calorico non ne fu affatto compromessa.

Aggiungiamo d'altronde che l'esperienza di Rumford non è conclusiva come sembrerebbe di primo acchito. Infatti, se Q e Q' sono le quantità di calorico rispettivamente contenute nel bronzo compatto e nella limatura, basta per la spiegazione del risultato dell'esperienza che si abbia $Q > Q'$. Trovando lo stesso valore per i calori specifici di questi corpi, Rumford ha solamente dimostrato che per le temperature ordinarie $\frac{dQ}{dT} = \frac{dQ'}{dT}$, e ciò non dimostra l'inesattezza della diseguaglianza precedente, ma basta per rendere inverosimile la spiegazione dei fisici del passato.

I LAVORI DI SADI CARNOT

31. I primi lavori di Sadi Carnot.

Tale era lo stato del problema quando Sadi Carnot intraprese ricerche per rendersi conto della produzione di lavoro dal calore liberato dalla combustione del carbone nelle macchine a vapore, macchine che iniziavano ad essere impiegate nell'industria. I suoi primi lavori, pubblicati nel 1824 in una Memoria intitolata: *Riflessioni sulla potenza motrice del fuoco e sui mezzi idonei a svilupparla*, portano l'impronta delle idee dell'epoca: esse si basano sul principio della conservazione del calorico.

Oltre questo principio, Carnot ammette l'impossibilità del moto perpetuo. Quest'ultima verità venne tuttavia contestata a proposito della pila Volta. L'usura dello zinco nella pila era allora considerato come accidentale, e lo strumento era visto come in grado di fornire indefinitamente energia senza mai riceverne.

Così dei due principi adottati da Carnot: l'uno, quello della conservazione del calorico, era falso; l'altro, quello dell'impossibilità del moto perpetuo, era esatto. Tuttavia il primo era universalmente ammesso; il secondo, che avrebbe dovuto essere al riparo da ogni critica, era sottoposto ad attacchi significativi.

L'introduzione del primo principio doveva necessariamente portare Carnot a risultato inesatti. Non di meno la loro importanza storica è troppo grande perché siano passati sotto silenzio. D'altronde lo studio dei primi lavori di Carnot si impose da un altro punto di vista. È sui resti della teoria inesatta, che gli servirono come base, che si costruì il secondo principio della Termodinamica: il principio di Carnot. È in questa duplice veste che li esporremo.

32. Lavoro corrispondente ad un movimento del pistone.

Cerchiamo l'espressione del lavoro corrispondente ad un colpo di pistone in una macchina a vapore.

Sia v il volume di 1^{kg} del corpo C , acqua o altra sostanza, impiegata in questa macchina per la produzione di lavoro, e sia p la pressione di questo corpo. In verità, questa pressione non ha lo stesso valore in tutti i punti del corpo quando il pistone si sposta: affinché sia così servirebbe, teoricamente, che lo spostamento del pistone fosse infinitamente lento. Ammetteremo tuttavia che questa pressione sia uniforme, poiché altrimenti la quantità p non avrebbe alcun significato preciso e non potremmo introdurla nel calcolo. D'altra parte, questa ipotesi non è lontana dall'essere realizzata in pratica.

Rappresentiamo geometricamente lo stato termico del corpo C . In un primo momento, sembra che la curva rappresentativa delle trasformazioni che subisce durante il funzionamento della macchina non possa essere chiusa.

Così, per esempio, l'acqua trasformata in vapore nella caldaia di una macchina a vapore di perde nel condensatore dopo aver agito sul pistone; essa non torna quindi al suo stato iniziale. Tuttavia, è possibile, teoricamente almeno, ottenere una curva chiusa. Infatti, possiamo supporre che l'acqua proveniente dalla condensazione del vapore necessario al moto del pistone sia portata, dalla pompa di alimentazione, dal condensatore alla caldaia dove essa vaporizza di nuovo per agire sul pistone. In queste condizioni, quest'acqua basta ad assicurare il funzionamento della macchina ed essa ripassa periodicamente per gli stessi stati; in altre parole, secondo l'espressione consacrata, essa compie una serie di *cicli chiusi* di cui ognuno corrisponde ad un colpo di pistone e che è rappresentato da una curva chiusa. Analoghe considerazioni si applicheranno ad una macchina funzionante con un'altra sostanza diversa dall'acqua. Possiamo quindi supporre che, in tutti i casi, la curva corrispondente a un colpo di pistone è chiusa.

33. Indichiamo con Ω la superficie del pistone e supponiamo che la massa del corpo racchiusa nel corpo della pompa sia uguale a 1^{kg} ; il volume di questo corpo è allora v . Se il pistone si sposta di una lunghezza dl questo volume aumenta di

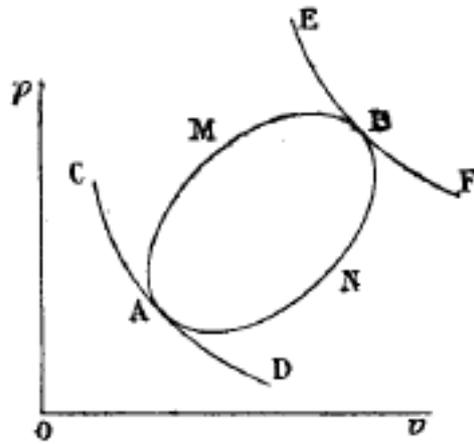
$$dv = \Omega dl$$

Nello stesso tempo il pistone compie un lavoro

$$d\tau = p\Omega dl = pdv$$

Per avere il lavoro effettuato durante la spinta del pistone basta prendere l'integrale di questa quantità lungo la curva chiusa $AMBN$ (fig. 3) che rappresenta la corrispondente trasformazione.

Fig. 3.



Questo lavoro è pertanto uguale all'area delimitata da questa curva; è positivo, se il punto rappresentativo descrive questa curva nel verso orario; è negativo, se descrive la curva nel verso antiorario.

Se, invece di contenere 1^{kg} di materia, il corpo della pompa ne contiene n , la variazione di volume Ωdl risultante da uno spostamento dl del pistone sarà il prodotto di n per la variazione dv del volume specifico; avremo quindi

$$ndv = \Omega dl$$

e

$$d\tau = p\Omega dl = npdv$$

Il lavoro corrispondente a uno spostamento del pistone è proporzionale alla massa del corpo contenuta nel corpo della pompa. Per semplificare, supporremo generalmente che la massa del corpo che si trasforma sia uguale all'unità.

34. Sorgente calda e sorgente fredda.

Tracciamo le due adiabatiche CD ed EF tangenti in A e B alla curva $AMBN$. Quando il punto rappresentativo descrive questa curva, incontra le adiabatiche intermedie nei versi diversi a seconda che si muove lungo l'arco AMB o l'arco BNA . Di conseguenza, se, per uno spostamento infinitesimo sull'arco AMB , il calore assorbito dal corpo che si trasforma è positivo, per uno spostamento sull'arco BNA , il calore assorbito è negativo. Il corpo assorbe pertanto calore durante la parte di ciclo corrispondente al primo arco, mentre ne cede durante la parte che corrisponde al secondo. Ora, un corpo non può assorbire calore se non da altri a temperatura maggiore e ne può cedere solo a corpi che si trovano ad una temperatura inferiore. Una macchina termica deve quindi comprendere, oltre il corpo C che si trasforma, corpi caldi e freddi. I primi sono indicati con il nome di *sorgente calda*, i secondi costituiscono la *sorgente fredda*.

Considereremo ognuna di queste sorgenti come composte da un solo corpo di massa molto grande affinché sia possibile trascurare le variazioni di temperatura derivanti dalla cessione o dall'apporto di calore. Indicheremo con T_1 la temperatura della sorgente calda, con T_2 quella della sorgente fredda.

35. La quantità di calore assorbito dalla sorgente calda e ceduto interamente alla sorgente fredda.

Consideriamo le quantità di calore che, per la durata di una spinta del pistone, il corpo C assorbe dalla sorgente calda e cede a quella fredda. Siano Q_1 la prima quantità, Q_2 la seconda. Poiché il corpo C riprende lo stesso stato alla fine di ogni colpo di pistone, non può immagazzinare calore. se quindi ammettiamo la conservazione del calorico, le quantità di calore Q_1 e Q_2 devono essere uguali. È questa la conclusione a cui giunse Carnot.

Noi sappiamo oggi che si ha $Q_1 > Q_2$.

Ma, se questo primo risultato dei lavori di Carnot è inesatto, altri risultati più importanti sono rimasti validi. Prima di enunciarli e di esporre il ragionamento seguito da Carnot per ottenerli, diamo qualche nozione indispensabile su ciò che si deve intendere per reversibilità di un ciclo. Richiamo l'attenzione su un risultato sul quale insisteremo alla sezione 39, cioè che in natura un ciclo può solo essere *approssimativamente* reversibile.

36. Reversibilità del ciclo di una macchina.

Affinché il ciclo descritto dal corpo C , che si trasforma in una macchina, sia reversibile, serve innanzitutto che questo corpo possa percorrere questo ciclo nel *verso opposto*. In genere questa condizione è soddisfatta; nel caso di una macchina a vapore, si può far muovere questa macchina nel senso opposto. Ma si sa che, se questa condizione è necessaria, non è però sufficiente.

Consideriamo gli scambi di calore che si verificano tra il corpo C e le sorgenti quando la macchina funziona nel senso diretto e in quello inverso.

Poiché abbiamo supposto che C assorbe calore quando il punto rappresentativo si muove lungo l'arco AMB nel verso indicato dall'ordine delle lettere, questo corpo deve cedere la stessa quantità di calore quando il punto rappresentativo si sposta nel senso inverso BMA . D'altra parte, abbiamo visto che la temperatura T_1 della sorgente calda deve sempre essere superiore a quella del corpo C in uno qualunque dei suoi stati. Di conseguenza, poiché un corpo non può cedere calore ad un altro la cui temperatura sia più elevata, il calore ceduto da C , per la parte BMA del ciclo che descrive nel funzionamento inverso della macchina, non potrà essere ceduto alla sorgente calda. Siccome vi sono solo due sorgenti, questo calore è necessariamente ceduto alla sorgente fredda. Ragioni analoghe ci mostrano che il corpo C assorbe calore quando descrive il ciclo ANB e questo calore può provenire solo dalla sorgente calda.

Riassumendo, nel movimento diretto della macchina, il corpo C produce un lavoro τ assorbendo una quantità di calore Q_1 dalla sorgente calda e cedendo la quantità Q_2 alla sorgente fredda; nel movimento inverso, il lavoro prodotto è $-\tau$, poiché il ciclo è percorso nel senso inverso, e nello stesso tempo una quantità di calore Q_1 è ceduta alla sorgente fredda mentre la quantità Q_2 è assorbita dalla sorgente calda. Non vi è pertanto una completa inversione negli scambi di calore; di conseguenza, in generale, il ciclo di una macchina termica non è reversibile.

37. Condizioni di reversibilità di una trasformazione elementare.

Consideriamo una trasformazione elementare del corpo C e sia MM' l'elemento di curva corrispondente. Indichiamo con A la sorgente che fornisce la quantità di calore assorbita dal corpo C durante tale trasformazione.

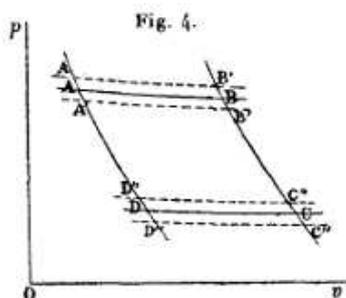
Questa trasformazione sarà reversibile se, quando il punto rappresentativo ritorna da M' in M , la quantità di calore emessa da C è assorbita dal corpo A .

Questa condizione è evidentemente realizzata se dQ è nullo, cioè se l'arco MM' appartiene ad una adiabatca.

Lo è pure, almeno teoricamente, in un altro caso: quando la temperatura del corpo C rimane costantemente uguale a quella di A , cioè quando la trasformazione di C è isoterma.

38. Ciclo di Carnot.

Affinché un ciclo finito sia reversibile, serve necessariamente che ciascuno degli elementi del ciclo sia reversibile. Da quanto detto, un ciclo reversibile può pertanto essere composto solo da parti di isoterme e adiabatiche. Il più semplice di questi cicli comprende almeno due isoterme AB e CD (fig. 4) intersecate da due adiabatiche AD e BC . Questo ciclo è stato analizzato da Carnot e, per questo motivo, prende il nome di *ciclo di Carnot*.



Assicuriamoci che un tale ciclo sia reversibile.

Quando questo ciclo è percorso nel verso diretto $ABCD$, il lavoro τ prodotto è positivo e uguale all'area del ciclo. Quando il punto rappresentativo va da A in B , il corpo C assorbe una quantità di calore Q_1 da una sorgente che si può supporre alla temperatura T_1 dell'isoterma AB ; per il tratto BC , non vi è scambio di calore; per la parte CD , il corpo C cede una quantità di calore Q_2 che si può supporre assorbita da una sorgente alla temperatura T_2 di questa isoterma; infine, lungo l'adiabatca DA , il corpo C non assorbe né cede calore.

Descriviamo il ciclo nel senso inverso $ADCB$. Il lavoro prodotto, sempre uguale in valore assoluto all'area del ciclo, è allora negativo; sarà $-\tau$. Per gli scambi di calore, dobbiamo considerare solo le isoterme DC e BA . Quando il punto rappresentativo descrive la prima, il corpo assorbe una quantità di calore Q_2 e questo

assorbimento può essere fatto dalla sorgente fredda poiché la sua temperatura è uguale a quella che il corpo possiede durante questa trasformazione; si può quindi dire che, lungo l'isoterma DC , il corpo cede una quantità di calore $-Q_2$ alla sorgente fredda. Per ragioni analoghe, possiamo dire che, durante la trasformazione isoterma BA , il corpo C assorbe una quantità di calore $-Q_1$ dalla sorgente calda.

Di conseguenza, quando si inverte il senso della trasformazione, il lavoro e le quantità di calore assorbite o cedute ad ognuna delle sorgenti cambiano di segno. Il ciclo è pertanto reversibile.

39. Tuttavia vi è una piccola ad ammettere che una trasformazione isoterma sia reversibile. Non basta che, affinché un corpo C possa assorbire calore da una sorgente A , che la temperatura di questa sia uguale a quella del corpo C ; è necessario che essa gli sia superiore. Analogamente, affinché C possa cedere calore ad una sorgente B è necessario che la temperatura di questa sorgente sia inferiore a quella del corpo. Di conseguenza, se T_1 e T_2 sono le temperature delle due sorgenti, il corpo C non descrivere le isoterme AB e CD corrispondenti a queste due temperature. Il ciclo di Carnot descritto da C nel percorso diretto non sarà quindi $ABCD$, ma $A'B'C'D'$, essendo $A'B'$ e $C'D'$ due isoterme comprese tra AB e CD . Nel percorso inverso il ciclo descritto sarà $A''B''C''D''$.

Da un punto di vista rigoroso, il ciclo $ABCD$ non è pertanto reversibile. Nondimeno, può essere considerato come tale, al limite, poiché si possono supporre piccole a piacere le differenze di temperatura tra C e le sorgenti e, di conseguenza, far differire tanto poco a piacere i cicli $A'B'C'D'$ e $A''B''C''D''$ dal ciclo $ABCD$.

Se si chiamano allora τ , τ' , τ'' le aree dei tre cicli $ABCD$, $A'B'C'D'$, $A''B''C''D''$ (cioè il lavoro compiuto durante questi tre cicli); se si indicano con Q_1 , Q'_1 , Q''_1 la quantità di calore assorbita da C quando descrive le isoterme AB , $A'B'$, $A''B''$; Q_2 , Q'_2 , Q''_2 le quantità di calore cedute da C quando descrive le isoterme CD , $C'D'$, $C''D''$, si possono piccole a piacere le differenze

$$\tau' - \tau, \tau'' - \tau, Q'_1 - Q_1, Q''_1 - Q_1, Q'_2 - Q_2, Q''_2 - Q_2$$

ciò che basta per rendere rigorosi i ragionamenti seguenti.

I cicli naturali sono quindi tutti irreversibili; ma se ne possono costruire con differenze molto piccole rispetto ad un ciclo reversibile. La differenza può divenire piccola a piacere, ma a condizione che il ciclo sia percorso *in un modo infinitamente lento*.

40. Il coefficiente di efficienza di un ciclo di Carnot è massimo.

Si chiama rendimento o coefficiente di efficienza di un ciclo il rapporto $\frac{\tau}{Q_1}$ tra la quantità di lavoro prodotta e la quantità di calore assorbita dalla sorgente calda.

Consideriamo due macchine M e M' funzionanti tra gli stessi limiti di temperatura T_1 e T_2 . Supponiamo che il corpo C che si trasforma descrive prima un ciclo di Carnot e che il corpo C' della macchina M' descrive un ciclo qualsiasi. Carnot dimostra che in queste condizioni il coefficiente di efficienza della macchina M' è al massimo uguale a quello di M . In altri termini, si deve avere

$$\frac{\tau'}{Q'_1} \leq \frac{\tau}{Q_1}$$

essendo τ' il lavoro corrispondente al secondo ciclo, e Q'_1 il calore assorbito dalla sorgente calda da C' , quando questo corpo descrive questo ciclo.

41. Carnot giunge a questo risultato dimostrando che l'ipotesi

$$\frac{\tau'}{Q'_1} > \frac{\tau}{Q_1}$$

conduce ad ammettere la possibilità del moto perpetuo.

Ecco il suo ragionamento.

Funzionando le due macchine funzionanti entro gli stessi estremi di temperatura, si può supporre che, in entrambe, il calore assorbito provenga da una stessa sorgente calda e che il calore ceduto sia assorbito da una stessa sorgente fredda. Inoltre le due macchine possono essere accoppiate in modo che M' si muova nel verso diretto e M in quello inverso. Si realizza così una macchina termica complessa funzionante tra due sorgenti.

Essendo reversibile il ciclo della macchina M , trattandosi di un ciclo di Carnot, il lavoro prodotto e le quantità di calore scambiate con le sorgenti cambiano solo il segno quando si inverte il senso del loro movimento. Di conseguenza, se m e m' sono i pesi dei corpo C e C' che entrano in gioco ad ogni colpo di pistone, il lavoro risultante da un colpo di pistone, quando le macchine sono accoppiate, ha come valore

$$m'\tau' - m\tau$$

Il calore assorbito dalla sorgente calda è

$$m'Q'_1 - mQ_1$$

e quello ceduto alla sorgente fredda

$$m'Q'_2 - mQ_2$$

m e m' possono essere scelti in modo che la prima di queste quantità sia nulla; basta che si abbia

$$m' = \frac{\lambda}{Q'_1} \quad e \quad m = \frac{\lambda}{Q_1}$$

essendo λ una quantità qualsiasi.

In queste condizioni il lavoro della macchina complessa ha come valore

$$m'\tau' - m\tau = \lambda \left(\frac{\tau'}{Q'_1} - \frac{\tau}{Q_1} \right)$$

è quindi una quantità positiva, secondo l'ipotesi ammessa provvisoriamente.

Ma, se si ammette il principio di conservazione del calorico, non si può avere calore ceduto alla sorgente fredda quando non è stato fatto alcun assorbimento dalla sorgente calda. Di conseguenza, alla fine di un colpo di pistone le due sorgenti sono nelle stesse condizioni iniziali. Un lavoro positivo è ottenuto quindi senza alcuna modifica delle sorgenti di calore. Lo stesso fatto riproducendosi ad ogni colpo di pistone, rende possibile il moto perpetuo; e ciò è assurdo.

Si sa che, sebbene questo ragionamento si basi su una nozione inesatta, la conclusione è corretta.

42. Il coefficiente di efficienza di un ciclo di Carnot non dipende dal corpo trasformato.

Il precedente teorema ha una conseguenza importante. Supponiamo che il ciclo della macchina M' sia pure un ciclo di Carnot. Si deve allora avere, da quanto detto,

$$\frac{\tau}{Q_1} \leq \frac{\tau'}{Q'_1}$$

Ma si ha così, poiché il ciclo della macchina M è un ciclo di Carnot,

$$\frac{\tau'}{Q'_1} \leq \frac{\tau}{Q_1}$$

Bisogna quindi che si abbia

$$\frac{\tau}{Q_1} = \frac{\tau'}{Q'_1}$$

Quando due corpi C e C' descrivono due cicli di Carnot, tra gli stessi estremi di temperatura, i coefficienti di efficienza dei due cicli sono uguali. Il coefficiente di efficienza di uno stesso ciclo non dipende quindi dalla natura del corpo trasformato.

Questa conseguenza ebbe una grande conseguenza pratica. Ne risultò che, per qualunque corpo impiegato, una macchina termica possiede lo stesso rendimento quando questo corpo descrive un ciclo di Carnot. Diveniva quindi inutile cercare di aumentare questo rendimento sostituendo il vapore d'acqua con un altro corpo; bastava perfezionare le macchine a vapore d'acqua, in modo che il ciclo descritto da questo vapore si avvicinasse il più possibile ad un ciclo di Carnot.

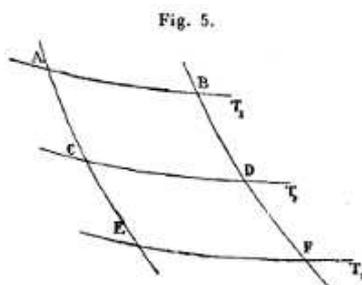
Poi questa stessa conseguenza ha acquisito una uguale importanza teorica; essa è divenuta il principio di Carnot.

43. Funzione di Carnot

Poiché il coefficiente di efficienza di un ciclo di Carnot non dipende dal corpo trasformato, può dipendere solo dalle temperature T_1 e T_2 delle isoterme del ciclo; poniamo quindi

$$\frac{\tau}{Q} = f(T_1, T_2)$$

A questa funzione f è stato assegnato il nome di *funzione di Carnot*. Carnot non ne ha cercato il valore. Vediamo tuttavia a quali conseguenze sarebbe stato condotto se avesse intrapreso questa ricerca.



Consideriamo tre isoterme AB, CD, EF (fig. 5) corrispondenti alle temperature T_1, T_2, T_3 e intersecate da due adiabatiche AE, BF ; otteniamo così tre cicli di Carnot $ABDC, CDEF, ABFE$. Siano τ e τ' i lavori compiuti da un corpo che descrive il primo e il secondo; il lavoro corrispondente al terzo sarà $\tau + \tau'$. Siano ancora Q_1, Q_2, Q_3 le quantità di calore assorbite da un corpo quando il punto rappresentativo del suo stato descrive le isoterme AB, CD, EF . Quando il corpo descrive il ciclo $ABDC$, assorbe pertanto una quantità di calore Q_1 da una sorgente a temperatura T_1 e ne cede una quantità Q_2 a una sorgente a temperatura T_2 ; di conseguenza $Q_1 = Q_2$ se si ammette l'indistruttibilità del calorico. Per lo stesso motivo $Q_2 = Q_3$. Poniamo $Q_1 = Q_2 = Q_3 = Q$.

Abbiamo allora per i coefficienti di efficienza dei tre cicli della figura

$$\begin{aligned}\frac{\tau}{Q} &= f(T_1, T_2) \\ \frac{\tau'}{Q} &= f(T_2, T_3) \\ \frac{\tau + \tau'}{Q} &= f(T_1, T_3)\end{aligned}$$

Ne deduciamo

$$f(T_1, T_2) = f(T_1, T_3) - f(T_2, T_3)$$

e, se pensiamo a T_3 come a una costante

$$f(T_1, T_2) = f(T_1) - f(T_2)$$

La funzione di Carnot sarà quindi la differenza tra le due funzioni di una sola variabile dipendente una dalla temperatura T_1 della sorgente calda, l'altra dalla temperatura T_2 della sorgente fredda.

44. Questa proprietà della funzione di Carnot è stata riconosciuta errata. Essa è tuttavia interessante, poiché ci mostra l'idea che Carnot poteva farsi sulla conservazione dell'energia.

Sia W l'energia osservabile di un corpo; vedremo (§ 54) che $\sum Qf(T)$ è la sua energia calorifica; l'energia totale è pertanto

$$W + \sum Qf(T)$$

Se facciamo descrivere al corpo un ciclo di Carnot, W diminuisce di una quantità τ e l'energia calorifica aumenta di

$$Q[f(T_1) - f(T_2)]$$

Queste due quantità sono uguali poiché si ha

$$\frac{\tau}{Q} = f(T_1) - f(T_2)$$

L'energia totale non varia.

Ma, se il ciclo descritto dal corpo è uno qualunque, il rapporto $\frac{\tau}{Q}$ relativo a questo ciclo è al più uguale a quello di un ciclo di Carnot. Di conseguenza

$$\tau \leq Q[f(T_1) - f(T_2)]$$

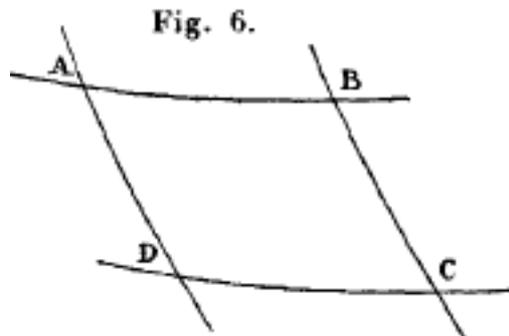
L'energia totale deve quindi, in generale, diminuire costantemente.

È a quest'idea che Carnot aderì; altre considerazioni come le precedenti lo avevano guidato.

45. Alcune applicazioni ai calori specifici dei gas.

Nella Memoria di Carnot si trovano alcune note interessanti sui calori specifici dei gas.

Prendiamo un ciclo di Carnot infinitamente piccolo $ABCD$ (fig. 6)



Siano

p, v, T , la pressione, il volume specifico e la temperatura del corpo che si trasforma quando il suo punto rappresentativo si trova in A ;

$p + dp, v + dv, T$, i valori delle stesse quantità relative al punto B ;

$p - \delta p, v - \delta v, T - \delta T$, quelle che si riferiscono al punto D .

Il lavoro compiuto quando il corpo descrive il ciclo è uguale alla superficie di questo ciclo che si può assimilare a un parallelogramma; si ha quindi

$$\tau = \delta p dv - \delta v dp$$

La quantità di calorico dQ assorbita dalla sorgente calda lungo l'isoterma AB è, dall'ipotesi di indistruttibilità del calorico, un differenziale esatto (§28); di conseguenza

$$(3.0.3) \quad dQ = \frac{dQ}{dv} dv + \frac{dQ}{dp} dp$$

La temperatura non varia lungo AB , e quindi abbiamo

$$(3.0.4) \quad dT = 0 = \frac{dT}{dv} dv + \frac{dT}{dp} dp$$

L'adiabatica AD ci fornisce le due equazioni

$$(3.0.5) \quad dQ = 0 = \frac{dQ}{dv} \delta v + \frac{dQ}{dp} \delta p$$

$$(3.0.6) \quad \delta T = \frac{dT}{dv} \delta v + \frac{dT}{dp} \delta p$$

Moltiplichiamo l'equazione 3.0.3 per l'ultima, l'equazione 3.0.4 per la terza, e sottraiamo; otteniamo

$$dQ \delta T = (\delta p dv - \delta v dp) \left(\frac{dQ}{dv} \frac{dT}{dp} - \frac{dQ}{dp} \frac{dT}{dv} \right)$$

o

$$(3.0.7) \quad dQ dT = \tau \left(\frac{dQ}{dv} \frac{dT}{dp} - \frac{dQ}{dp} \frac{dT}{dv} \right)$$

Ma, dall'espressione trovata in precedenza (§ 43) per la funzione di Carnot, il coefficiente di efficienza del ciclo è

$$\frac{\tau}{dQ} = f(T) - f(T - \delta T)$$

di conseguenza

$$\tau = dQ \delta T f'(T)$$

Portando questo valore di τ nell'uguaglianza 3.0.7, abbiamo

$$(3.0.8) \quad \frac{dQ}{dv} \frac{dT}{dp} - \frac{dQ}{dp} \frac{dT}{dv} = \frac{1}{f'(T)}$$

Questo risultato non avrebbe oggi alcun significato; trasformiamolo introducendovi i calori specifici. Dalle definizioni di queste quantità (§23 e 24) otteniamo

$$(3.0.9) \quad \frac{dQ}{dv} = C \frac{dT}{dv}$$

e

$$(3.0.10) \quad \frac{dQ}{dp} = c \frac{dT}{dp}$$

La relazione 3.0.8 si può pertanto scrivere

$$(3.0.11) \quad (C - c) \frac{dT}{dp} \frac{dT}{dv} = \frac{1}{f'(T)}$$

46. Applichiamo questa formula ai gas perfetti. Per questi corpi

$$pv = RT$$

di conseguenza

$$\frac{dT}{dp} = \frac{v}{R} \quad \frac{dT}{dv} = \frac{p}{R}$$

e portando questi valori delle derivate parziali di T nella 3.0.11 si ottiene

$$(3.0.12) \quad \frac{C - c}{R} = \frac{1}{T f'(T)} = \Theta(T)$$

La differenza dei calori specifici di uno stesso gas deve quindi essere funzione della sola temperatura. Si sa oggi che questa funzione si riduce ad una costante.

Dalla relazione 3.0.12 otteniamo

$$c = C - R\Theta$$

e, portando questo valore di c nella 3.0.10, abbiamo

$$\frac{dQ}{dp} = C \frac{dT}{dp} - R\Theta \frac{dT}{dp}$$

o, tenendo conto del valore precedentemente trovato per $\frac{dT}{dp}$,

$$\frac{dQ}{dp} = C \frac{dT}{dp} - R\Theta \frac{v}{R} = C \frac{dT}{dp} - \Theta v$$

Moltiplichiamo questa uguaglianza per dp e aggiungiamo al prodotto così ottenuto quello tra i due membri dell'eguaglianza 3.0.9 per dv ; otteniamo

$$\frac{dQ}{dv} dv + \frac{dQ}{dp} dp = C \frac{dT}{dv} dv + C \frac{dT}{dp} dp - \Theta v dp$$

o

$$(3.0.13) \quad dQ = C dT - \Theta v dp$$

Consideriamo il prodotto

$$R\Theta dT = R\Theta \left(\frac{dT}{dv} dv + \frac{dT}{dp} dp \right)$$

Se ora sostituiamo le derivate parziali di T con i loro valori, abbiamo

$$R\Theta dT = \Theta p dv + \Theta v dp$$

e di conseguenza, sommando con l'eguaglianza 3.0.13,

$$dQ + R\Theta dT = C dT + \Theta p dv$$

Il primo membro è un differenziale esatto, poiché, da una parte, dQ ne è uno secondo l'ipotesi della conservazione del calorico, e, dall'altra parte, $R\Theta dT$ deve ugualmente esserlo poiché Θ è una funzione solo di T ; di conseguenza il secondo membro è un differenziale esatto. Abbiamo quindi, prendendo T e v come variabili indipendenti,

$$\frac{dC}{dv} = \frac{d\Theta p}{dT}$$

o, sostituendo p con il valore ottenuto dalla relazione fondamentale,

$$\frac{dC}{dv} = \frac{R}{v} \frac{d\Theta T}{dT}$$

Se integriamo rispetto a v otteniamo

$$C = R \frac{d\Theta T}{dT} \log v + \varphi(T)$$

47. Dopo aver dimostrato questa formula, Carnot aggiunse che le esperienze sembrano provare che C è indipendente dalla temperatura. Considerando queste esperienze come poco probanti non cercò le conseguenze del loro risultato. Avrebbe potuto tuttavia dedurne il valore della funzione $f(T_1, T_2)$.

In effetti, se C è costante, la funzione $\varphi(T)$ introdotta dall'integrazione deve ridursi ad una costante e, inoltre, si deve avere

$$\frac{d\Theta T}{dT} = B$$

essendo B una costante. Risulta

$$\Theta T = B(T - T_0)$$

e, se lo si riferisce all'espressione che abbiamo indicato con Θ ,

$$\frac{1}{f'(T)} = B(T - T_0)$$

Di conseguenza

$$(3.0.14) \quad f'(T) = \frac{1}{B} \frac{1}{T - T_0}$$

e

$$f(T) = \frac{1}{B} \log(T - T_0)$$

Si ha quindi per la funzione di Carnot

$$f(T_1, T_2) = f(T_1) - f(T_2) = \frac{1}{B} [\log(T_1 - T_0) - \log(T_2 - T_0)]$$

o

$$f(T_1, T_2) = \frac{1}{B'} \log \frac{T_1}{T_2}$$

Questa espressione della funzione, rigorosamente dedotta dai principi ammessi da Carnot, è inesatta. Si sa oggi che l'espressione di questa funzione è

$$\frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

Indipendentemente dalla sua esattezza essa avrebbe portato Carnot a scoprire la costanza della differenza $C - c$. Infatti, se nella formula 3.0.12 sostituiamo $f'(T)$ con il suo valore 3.0.14, otteniamo

$$\frac{C - c}{R} = B \frac{T - T_0}{T}$$

uguaglianza nella quale il secondo membro si riduce alla costante B quando si suppone $T_0 = 0$.

48. Ultime idee di Sadi Carnot.

Nelle ultime pagine della Memoria di cui abbiamo accennato le linee principali, Carnot ebbe dubbi sulla legittimità dell'ipotesi della conservazione del calorico.

Tra i motivi che lo hanno condotto verso questo dubbio le esperienze di Rumford e di Davy sull'attrito occupano probabilmente il primo posto. Ma ragioni di un'altra natura sembrano pure aver contribuito a questo mutamento di idee.

In quest'epoca la discussione tra sostenitori della teoria dell'emissione e della teoria ondulatoria della luce era vivace e gli argomenti di questi ultimi iniziavano ad avere una portata decisiva per il successo della teoria che sostenevano. La luce sembrano già dover essere considerata come una manifestazione del moto molecolare. D'altra parte, esperienze recenti mostravano l'identità della luce e del calore raggianti; quest'ultima doveva allo stesso modo avere origine da un movimento. Diveniva allora naturale considerare lo stato termico di un corpo come risultante dal moto delle sue molecole materiali e di vedere nel calore una trasformazione dei moti effettivi. D'altronde questa ipotesi non era nuova; era stata introdotta due secoli prima, ma senza alcuna ragione scientifica, da Francesco Bacone, poi da Boyle, poi ripresa più tardi da Eulero. La teoria di Fresnel apportava quindi, in realtà, solo una parziale conferma di una ipotesi già preesistente.

49. Comunque sia, qualche tempo dopo la sua morte prematura, Carnot possedeva sul calore idee del tutto conformi alle nostre idee attuali. Le consegnò nelle Note manoscritte che rimasero ignorate fino al 1871; la loro lettura non lascia alcun dubbio sull'importanza dei progressi che ne sarebbero derivati da una pubblicazione più solerte.

Vi troviamo infatti:

«Il calore non è altra cosa della potenza motrice, o piuttosto del moto che ha cambiato di forma. È un movimento nelle particelle del corpo. Soprattutto dove vi è distruzione di forza motrice, vi è nello stesso tempo produzione di calore in quantità precisamente proporzionale alla quantità della potenza motrice persa. Inversamente: soprattutto dove vi è produzione di calore, vi è perdita di potenza motrice» e «si può sostenere come tesi generale che la potenza motrice è una quantità invariante nella natura; che essa non è mai, propriamente parlando, prodotta o distrutta. In verità, essa cambia di forma, cioè essa produce talvolta un genere di movimento, talvolta un altro, ma non è mai eliminata.»

Si poteva esprimere in modo più chiaro e più preciso il principio della conservazione dell'energia?

Carnot assegna anche il nome che esprime il numero di unità di calore corrispondente all'unità di potenza motrice: la produzione di 1 unità di potenza (1000^{kg} mossi per 1^m) richiede la distruzione di 2,70 unità di calore. Da questo valore si ricava 370 per l'equivalente meccanico del calore.

Carnot non disse come era giunto al valore indicato per l'equivalente calorico della potenza motrice. È tuttavia probabile che lo abbia dedotto dai calori specifici dei gas. Se si fa il calcolo prendendo per C e c i valori ammessi all'epoca, si trova infatti il numero di Carnot. È questo stesso numero che Mayer ottenne 15 anni più tardi con questo metodo.

IL PRINCIPIO DI EQUIVALENZA

50. Le ipotesi molecolari.

Se è presumibile che la teoria delle ondulazioni in Ottica non sia estranea all'evoluzione delle idee di Carnot sul calore, gli ammirevoli lavori di Fisica matematica intrapresi in questo periodo da Laplace, Cauchy, Lamé, Poisson, Fourier sembrano aver esercitato la stessa influenza sui contemporanei e successori di Carnot.

In questi lavori i corpi sono considerati come costituiti di molecole materiali che agiscono le une sulle altre lungo le rette che le uniscono a due a due, e secondo una legge dipendente solo dalla distanza; inoltre l'azione è uguale alla reazione; in una parola, le forze molecolari sono supposte centrali.

Senza discutere qui la legittimità di questa ipotesi, mostreremo che essa porta al principio di equivalenza. Qui sta certamente la spiegazione della scoperta simultanea di questo principio da parte di Mayer, Joule e Colding.

Energia interna di un sistema isolato.

Consideriamo un sistema di corpi materiali isolati. Due tipi di forze agiscono su questo sistema: le forze *visibili* si esercitano a distanza, e le forze *molecolari* si esercitano tra molecole a distanze molto piccole. Le une e le altre sono supposte centrali e ammetteranno una funzione delle forze e , di conseguenza, come l'abbiamo dimostrato (§ 7), vi è una conservazione dell'energia in questo sistema. Siano $-V$ la funzione delle forze dovute alle forze che si esercitano a distanza visibile, $-V_1$ quella che è dovuta alle forze molecolari, che non sono osservabili se non a distanze infinitamente piccole. L'energia potenziale totale sarà $V + V_1$.

Un teorema assai noto della Meccanica ci insegna che la forza viva di un corpo è uguale alla somma della forza viva di traslazione (cioè della forza viva che si avrebbe se tutta la sua massa fosse concentrata nel suo centro di gravità) e della forza viva dovuta al movimento relativo del corpo rispetto al suo centro di gravità. Scomponiamo allora il nostro corpo in elementi di volume molto piccoli in modo assoluto, ma contenente un gran numero di molecole. Siano ω la semi forza viva di traslazione di uno di questi elementi, ω_1 la semi forza viva dovuta al suo moto relativo rispetto al suo centro di gravità. Siano

$$W = \sum \omega \quad W_1 = \sum \omega_1$$

le sommatorie estese a tutti gli elementi; la semi forza viva totale sarà $W + W_1$, e il principio della conservazione dell'energia darà

$$W + W_1 + V + V_1 = cost$$

o, indicando con U la somma $V + W_1 + V_1$ delle due forme di energia molecolare e dell'energia potenziale osservabile,

$$W + U = cost$$

La quantità U è detta l'energia interna del sistema; essa dipende necessariamente dalle posizioni relative delle molecole del corpo e dalle loro velocità.

Nella maggior parte delle applicazioni, V è trascurabile, ciò permette di scrivere

$$U = V_1 + W_1$$

La quantità U è accessibile all'esperienza, come si vedrà più chiaramente in seguito; ma non abbiamo alcun mezzo, anche ammettendo la legittimità dell'ipotesi delle forze centrali dalla quale deduciamo le conseguenze, di calcolare separatamente V_1 e W_1 .

52 Natura delle forze di attrito.

Si avrà in generale che nel sistema considerato si eserciteranno forze di attrito. Queste forze dipendenti dalle velocità dei loro punti di applicazione non ammettono funzioni delle forze. Ma, nell'ipotesi che qui esaminiamo, queste forze di attrito sarebbero forze apparenti, e le forze reali che produrrebbero gli effetti che noi le attribuiamo sarebbero forze molecolari centrali. Queste forze reali non dipenderebbero quindi dalle velocità delle molecole, ma solo dalle loro posizioni, e ammetterebbero una funzione delle forze.

53. Estensione del principio della conservazione dell'energia.

Nell'ipotesi che qui esaminiamo, il calore sarebbe la manifestazione dei moti molecolari; la temperatura di un corpo (e lo stesso varrebbe per tutte le variabili che definiscono il suo stato termico) sarebbe una funzione che dipende solamente dalle posizioni delle sue diverse molecole e dalle loro velocità.

Generalizzando questa ipotesi, potremmo supporre che l'intero stato fisico di un corpo, come anche il suo stato di elettrizzazione, risulti dalla natura dei moti molecolari. Allora lo stato fisico dei corpi del sistema può variare senza che cessi di valere la conservazione dell'energia.

Così i principi generali della Meccanica portano alla dimostrazione del principio della conservazione dell'energia quando si ammette che le forze di attrito e lo stato fisico di un corpo risultino dalle azioni molecolari, e che tali azioni siano centrali.

Se quindi un sistema qualunque è sottoposto a sole azioni esterne, si avrà, come mostrato in precedenza,

$$U + W = cost$$

Se questo sistema è soggetto all'azione delle forze esterne e $d\tau$ rappresenta il lavoro di queste forze durante una trasformazione infinitamente piccola del sistema, si avrà (vedere § 8):

$$d\tau = dU + dW$$

54. Equivalenza tra lavoro e calore.

Applichiamo questo principio, così esteso, a un sistema di corpi che descrivono un ciclo, dove si fa variare non solo la loro posizione e le loro velocità, ma il loro stato termico, ma di cui uno solo, un calorimetro, può, quando il ciclo è interamente percorso, aver cambiato lo stato termico. Facendo subire a questo sistema una serie qualsiasi di trasformazioni durante le quali i corpi non possono né cedere né assorbire calore dall'esterno del sistema, ma possono sia scambiare calore tra loro, sia produrre o assorbire lavoro; inoltre, supponiamo che alla fine di questa serie di trasformazioni i corpi riprendano il loro stato termico, le loro posizioni e le loro velocità iniziali, ad eccezione del calorimetro che riprenderà la sua posizione e la sue velocità iniziale, ma la cui temperatura potrà essere cambiata. In queste condizioni, la variazione dell'energia totale del sistema si riduce alla variazione ΔU dell'energia interna del calorimetro, ed essa è uguale al lavoro τ prodotto dalle forze esterne; abbiamo quindi

$$\Delta U = \tau$$

Supponiamo che lo stato termico del calorimetro dipenda solo dalla temperatura; è ciò che si otterrà, per esempio, se il calorimetro si riduce a una certa massa d'acqua a pressione costante.

L'energia interna U del calorimetro è una funzione della sua temperatura θ ; inoltre, essa è evidentemente proporzionale alla massa del corpo calorimetrico; sia n questa massa espressa in chilogrammi; possiamo porre

$$U = nf(\theta)$$

Se $d\theta$ rappresenta l'innalzamento della temperatura del calorimetro risultante dalle trasformazioni del sistema, abbiamo

$$\Delta U = nf'(\theta) d\theta$$

Ma, se supponiamo che il corpo calorimetrico è l'acqua, $nd\theta$ rappresenta la quantità di calore Q necessaria per questo innalzamento di temperatura, cioè la quantità di calore assorbita dal calorimetro. Sostituendo $nd\theta$ con Q , avremo

$$\Delta U = f'(\theta) Q$$

e di conseguenza

$$\tau = f'(\theta) Q$$

Se poniamo $Q = 1$, otteniamo $\tau = f'(\theta)$. Questa derivata $f'(\theta)$ è quindi la quantità di lavoro corrispondente allo sviluppo di una quantità di calore di 1^{cal} nel sistema considerato; si chiama l'*equivalente meccanico del calore* e lo si indica con E .

55. Facciamo osservare che la funzione $f'(\theta)$ non dipende per nulla dal modo in cui il sistema si trasforma, né dalla natura delle sue trasformazioni poiché esse sono supposte qualsiasi. Inoltre, la quantità di calore Q che interviene nell'uguaglianza precedente avrà lo stesso valore se prendiamo per corpo calorimetrico un altro corpo diverso dall'acqua, oppure acqua ad una temperatura diversa, poiché abbiamo visto (§ 18) che la misura delle quantità di calore non dipende dalla natura del corpo calorimetrico; di conseguenza, il quoziente $f'(\theta) = \frac{\tau}{Q}$ non può dipendere da questo corpo. In una parola, $f'(\theta)$ o E è una costante assoluta.

Questa invariabilità di E costituisce precisamente il *principio di equivalenza*; è quindi dimostrato, sotto le stesse condizioni del principio di conservazione dell'energia da cui l'abbiamo dedotto. Si pensa che a metà di questo secolo, nel quale era generalmente ammessa l'ipotesi delle forze centrali, parecchi scienziati abbiano potuto essere simultaneamente portati ad ammettere questo principio e a cercarne la verifica sperimentale.

58. Determinazione sperimentale dell'equivalente meccanico del calore.

Le esperienze effettuate allo scopo di determinare il valore dell'equivalente meccanico del calore sono numerose e diversificate; ricorderemo solo le basi di alcune di esse¹.

Esperienza di Joule. Le prime furono intraprese da Joule nel 1843, mediante numerosi dispositivi.

In uno di essi l'aumento della temperatura del calorimetro deriva dall'attrito dell'acqua in esso contenuta con se stessa e sulle palette di ottone sostenute da un asse verticale dotato di un moto rotatorio. Questo movimento è ottenuto tramite la caduta di un peso. Consideriamo il sistema formato dal calorimetro e dalle palette. Questo sistema riceve dall'esterno un lavoro τ uguale a quello della gravità sul peso in caduta, meno il lavoro impiegato ad aumentare la forza viva di questo peso e di quella che è assorbita dall'attrito delle pulegge di trasmissione e dall'attrito dell'asse che porta le palette sul supporto che le mantiene. La valutazione del lavoro trasformato in forza viva si fa facilmente misurando la velocità di caduta del peso, caduta che diviene abbastanza presto uniforme; questo lavoro è solo una frazione molto piccola di quello che è trasformato in calore e l'incertezza che si può avere nella sua valutazione non toglie nulla alla precisione del metodo. Il lavoro assorbito dagli attriti delle carrucole è molto più importante e nello stesso tempo la sua valutazione molto più complessa; non si può contare su una approssimazione maggiore di $\frac{1}{100}$ nella misura del lavoro τ trasformato in calore. La quantità Q di calore assorbito dal calorimetro, può essere valutata a circa $\frac{1}{400}$. Il valore trovato da Joule in queste condizioni è 424,9 chilogrammetri.

Sostituendo l'acqua del calorimetro con mercurio, Joule ha ottenuto 425 chilogrammetri.

In altre esperienze, eseguite nello stesso periodo, lo sviluppo del calore risultava dall'attrito di due pezzi di ghisa a tronco di cono posti uno sull'altro. Il lavoro corrispondente era valutato come in precedenza. Il valore trovato differisce poco dai precedenti.

57. Nuove esperienze di Joule.

Nel 1878, Joule intraprese nuove determinazioni. Come nella prima che abbiamo richiamato, il calore risulta dall'attrito dell'acqua con se stessa e sulle palette di ottone; il modo per produrre e valutare il lavoro trasformato in calore è diverso.

Questo lavoro è fornito dall'operatore, che fa ruotare le palette agendo su una manovella. La sua valutazione si ottiene con il seguente dispositivo: il calorimetro è sostenuto da un galleggiante che gli permette di ruotare attorno al suo asse; può così acquisire un moto rotatorio sotto l'influenza del moto dell'acqua che contiene; due cavi tenuti da peso e avvolgentesi in senso inverso in una scanalatura scavata nella parte superiore del calorimetro si oppongono a questa rotazione.

Consideriamo il sistema formato dal calorimetro, dalle funi che lo sostengono, dalle palette e dalla parte dell'asse che si immerge nel calorimetro. Possiamo astrarre dall'apparecchio motore e guardare al movimento dell'asse come risultante dall'azione di una coppia. È il lavoro di questa coppia che rappresenta che rappresenta il lavoro τ fornito al sistema dalle forze esterne.

Supponiamo la che sia raggiunta la velocità di regime. Allora la derivata rispetto al tempo della somma dei momenti delle quantità di moto calcolata rispetto allo stesso asse è nullo. Abbiamo quindi, chiamando μ la coppia che fa ruotare l'asse, P e P' le tensioni delle corde che mantengono il calorimetro, e r il raggio della scanalatura sulla quale sono avvolte le corde,

$$\mu = (P + P') r$$

e di conseguenza

$$2\pi n\mu = 2\pi nr (P + P')$$

Ora il primo valore di questa uguaglianza rappresenta il lavoro della coppia di rotazione, cioè il lavoro τ fornito al sistema. La sua valutazione deriva quindi dalla misura del numero di giri compiuti dall'asse, valore che è dato da un contatore, a quella del raggio della scanalatura e a quella dei pesi che tendono le corde; essa può quindi essere fatta con una precisione maggiore delle esperienze precedenti. Joule ha ancora ottenuto, come media tra cinque serie di esperienze, 425 chilogrammetri per l'equivalente meccanico del calore.

58. Esperienza di Rowland.

A causa della piccola quantità di lavoro fornito nell'unità di tempo, serviva, nelle precedenti esperienze, un tempo molto lungo per ottenere un innalzamento osservabile della temperatura del calorimetro. È una scomoda condizione per l'esattezza della correzione relativa al raffreddamento. D'altra parte, questo innalzamento era misurato da un termometro a mercurio non confrontato con il termometro ad aria oggi scelto per la definizione delle temperature. Infine la disposizione delle alette non consentire di lasciare costantemente il termometro nel calorimetro e le letture delle temperature si eseguivano solo all'inizio e alla fine di ogni esperienza.

M. Rowland ha mostrato che, se si riferiscono le indicazioni del termometro di Joule a quelle del termometro ad aria, il valore trovato da questo fisico per l'equivalente meccanico del calore deve essere un poco aumentato.

¹Per la parte sperimentale, consultare: LIPPMANN, *Cours de Thermodynamique* pubblicato alla Sorbone, e i Trattati classici.

Nel 1879, M. Rowland iniziò nuove esperienze allo scopo di porre rimedio agli altri difetti che abbiamo segnalato nel dispositivo di Joule e di ottenere in tal modo una determinazione più esatta di E .

Il lavoro trasformato in calore è fornito da un piccolo motore a petrolio che muove l'asse portante delle palette.

Questo asse penetra nel calorimetro dal fondo, e la sua parte superiore, immersa in questo calorimetro, si allarga a cono incavato.

In questo cono si pone un termometro che può in tal caso rimanere in questa posizione per tutta la durata dell'esperienza. Con una opportuna curvatura delle alette, l'acqua è continuamente spinta in questo cono, di modo che il termometro indica la temperatura media del calorimetro. Come nelle ultime esperienze di Joule, il calorimetro può assumere un moto attorno al suo asse a causa del moto dell'acqua; un freno di Prony si oppone a questa rotazione. La valutazione del lavoro fornito al sistema composto dal calorimetro, dal freno che lo mantiene e dalla parte di asse che è immersa nel calorimetro avviene quindi esattamente come in precedenza; è facile vedere che è dato dal prodotto

$$2\pi naP$$

essendo n il numero di giri effettuati dall'asse per un tempo stabilito, a la lunghezza della leva del freno alla cui estremità è applicata la forza P .

Ad intervalli di tempo ravvicinati, si annotava n e l'innalzamento della temperatura; se ne deduceva il lavoro τ fornito in questo intervallo e la quantità di calore corrispondente assorbito dal calorimetro; il rapporto tra queste due quantità dava E . Si poteva così fare un gran numero di misure successive senza fermare l'apparecchio. La media di queste misure è di 428 chilogrammetri.

59. Invariabilità di E .

Le esperienze che illustreremo sono quelle che danno E con la maggiore precisione. Ma molte altre determinazioni di questa quantità, sebbene meno esatte, hanno una grande importanza poiché mostrano che il valore di E non dipende dalla serie delle trasformazioni per le quali passa il sistema. Citiamone alcune.

In una delle sue prime esperienze, Joule prese un corpo di pompa pieno d'acqua e chiuso nella sua parte superiore da un pistone, di materiale poroso, che si poteva far scendere caricandolo con un peso. L'acqua passando attraverso i pori del pistone si scaldava. Il lavoro speso per produrre questo riscaldamento era dato dal lavoro della gravità sul peso. Joule trovò 424,6.

Hirn riprese questo metodo in una forma un poco diversa. L'acqua passa sotto pressione da un recipiente in un secondo attraverso un tubo capillare. Ottenne 433.

Le esperienze nelle quali Hirn valutò la quantità di calore risultante dalla caduta di un peso mediante l'innalzamento della temperatura subito da una massa di piombo schiacciata da questo peso gli fornirono il valore 425, identico a quello ottenuto da Joule nelle sue migliori esperienze. Tuttavia in queste esperienze, oltre al calorimetro, uno dei corpi del sistema, il piombo, non ritornava al suo stato iniziale a causa della sua deformazione. Le condizioni ammesse nella dimostrazione (§ 54) dell'invariabilità di E non sono quindi realizzate nel caso in questione. Così queste esperienze di Hirn si devono considerare sia come una verifica del principio di equivalenza sia come una prova della esiguità della variazione dell'energia interna del piombo quando si comprime. Con un altro metallo il risultato sarebbe stato certamente molto diverso.

Ricordiamo infine le esperienze fatte nel 1870 da M. Violle. Un disco di rame ruotante tra i poli di una potente elettrocalamita si scalda in conseguenza delle correnti di induzione che si formano. La quantità di calore sviluppato si ottiene tramite un calorimetro nel quale il disco è immerso; la quantità di lavoro fornito è valutata dalla caduta di un peso che fa muovere il disco. M. Violle ha ottenuto in tal modo 435.

I valori 424,6, 433, 425, 435 forniti da queste diverse esperienze differiscono tra loro di circa $\frac{1}{50}$. Siccome questa frazione è certamente minore dell'approssimazione stabilita, si possono considerare questi risultati come una buona verifica dell'invariabilità del valore E ,

60. Il principio di equivalenza considerato come principio sperimentale.

Il cammino che abbiamo seguito nell'espone il principio di equivalenza è conforme allo sviluppo storico della teoria termodinamica; ma non ci soddisferebbe al giorno d'oggi, poiché esso presenta il grave inconveniente di basare la dimostrazione di questo principio sull'ipotesi che le forze molecolari sono centrali. Nulla però ci prova che questa ipotesi sia esatta, poiché non possiamo controllarne l'esattezza se non tramite l'esattezza delle conseguenze ricavate che, forse, potrebbero derivare pure da un'ipotesi del tutto diversa sulla natura delle forze molecolari. Così è preferibile abbandonare il percorso storico e considerare le esperienze precedenti, non come una *verifica* di un principio dimostrato, ma, al contrario, come la *dimostrazione sperimentale* del principio di equivalenza. Questo modo di considerare questo principio, oggi generalmente adottato, presenta il vantaggio di non fare alcuna ipotesi sulla costituzione molecolare dei corpi.

Considereremo quindi come dimostrata dall'esperienza la seguente proposizione:

Se un sistema di corpi dopo aver descritto un ciclo di trasformazioni ritorna al suo stato iniziale, il lavoro fornito al sistema dalle forze esterne è uguale al prodotto della quantità di calore ceduta dal sistema per un coefficiente costante, E .

Se quindi $d\tau$ è il lavoro delle forze esterne durante una trasformazione infinitamente piccola e se dQ è la quantità di calore assorbita dal sistema, l'integrale

$$\int (d\tau + EdQ) = 0$$

quando il sistema descrive un ciclo chiuso.

Quindi

$$d\tau + EdQ$$

è un differenziale esatto.

Se indichiamo con W la semi-forza viva del sistema potremo pertanto porre

$$dW + dU = d\tau + Edq$$

essendo U una certa funzione che chiameremo *energia interna* del sistema.

Abbiamo detto in precedenza, alla § 18, che la quantità di calore misurata era indipendente dal corpo calorimetrico. Questo fatto sperimentale non è che un caso particolare del principio di equivalenza; e in effetti, se non fosse verificato, la misura dell'equivalente meccanico del calore dipenderebbe dal corpo calorimetrico impiegato; questo equivalente non potrebbe essere quindi costante.

61. *Osservazione.* Se si suppone che le velocità dei corpi riprendano i loro valori iniziali alla fine della trasformazione, o se le velocità sono trascurabili, come succederà più sovente, la relazione precedente diventa

$$dU = d\tau + EdQ$$

In questa relazione e in tutte quelle che abbiamo qui scritto, l'energia interna si suppone essere espressa per mezzo dell'unità di lavoro, il chilogrammetro. Spesso, questa forma di energia è espressa in calorie; in questo caso il suo valore è uguale al quoziente del suo valore in chilogrammetri per l'equivalente meccanico del calore. Se indichiamo ancora con U la sua espressione in calorie, bisognerà quindi, nelle formule precedenti, sostituire U con EU ; abbiamo allora per l'ultima di tali formule

$$EdU = d\tau + EdQ$$

o, indicando con A l'inverso dell'equivalente meccanico del calore,

$$dU = dQ + Ad\tau$$

62. Nuovi metodi di verifica del principio di equivalenza.

La considerazione di un sistema non isolato dal punto di vista termico ci fornisce due nuovi modi di verifica del principio di equivalenza.

Se supponiamo che tutti i corpi del sistemi ritornino, al termine della trasformazione, al loro stato fisico iniziale, dU è nullo, e la relazione precedente diviene

$$dQ + Ad\tau = 0$$

e di conseguenza

$$E = -\frac{\tau}{Q}$$

In tal modo l'equivalente meccanico del calore è uguale al quoziente, cambiato di segno, del lavoro *fornito* al sistema dalla quantità di calore ugualmente fornita al sistema; la misura di queste due quantità permetterà quindi di calcolare E e, di conseguenza, di verificare se il valore così trovato concorda con quello ottenuto nelle esperienze prima ricordate.

Un altro modo di verifica consiste nel calcolare E mostrando che la quantità

$$dU = dQ + Ad\tau$$

è un differenziale esatto. Bisogna ancora valutare la quantità di calore e la quantità di lavoro forniti al sistema durante una trasformazione elementare, ma i corpi del sistema non sono più costretti a riprendere il loro stato termico iniziale.

L'applicazione di questa forma di verifica del principio di equivalenza a un sistema di un solo corpo, un gas, sarà l'argomento del prossimo Capitolo.

63. Esperienze di Hirn sulle macchine a vapore.

Tra le esperienze che si riferiscono al primo modo di verifica, ricordiamo quelle di Hirn sulle macchine a vapore.

Siano Q il calore assorbito dalla caldaia dall'acqua che si trasforma; τ , il lavoro *prodotto* da questa acqua agendo sul pistone; q , il calore ceduto al condensatore, ed R , quello perso per irraggiamento.

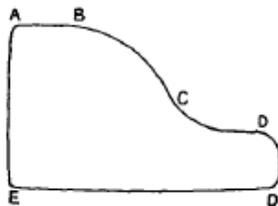
La quantità di calore *fornita* all'acqua durante le trasformazioni che si compone è quindi

$$Q - q - R$$

il lavoro che gli è fornito è $-\tau$. Se pertanto supponiamo che l'acqua ritorni al suo stato iniziale, dobbiamo avere

$$E = \frac{\tau}{Q - q - R}$$

Fig. 7.



La conoscenza di quattro quantità è quindi necessaria per il calcolo di E . Il valore di τ si deduce dalla superficie $ABCDE$ (fig. 7) del diagramma di un indicatore di Watt², e del numero di colpi di pistone per la durata dell'esperienza. Il valore di Q è calcolato dalla formula di Regnault per il calore latente di vaporizzazione dell'acqua:

$$Q = p(606,5 + 0,305T - t)$$

dove p è il peso dell'acqua vaporizzata durante l'esperienza; T , la temperatura della caldaia, e t , quella dell'acqua di alimentazione. Il peso p è ottenuto misurando il peso dell'acqua p' fornita al condensatore e il peso che ne fuoriesce; quest'ultimo essendo $p + p'$, è tale per cui la sottrazione dei due pesi dà p .

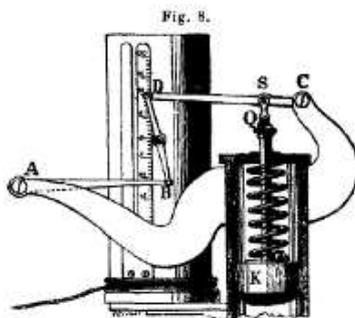
La misura delle temperature t e t' dell'acqua fornita al condensatore e dell'acqua che ne è espulsa permette di calcolare q dalla formula

$$q = p'(t'' - t')$$

la quale dice che la quantità di calore ceduta q è impiegata per innalzare da t' a t'' il peso di acqua introdotta p' . Quanto a R , poiché non vi è alcun modo per valutarne il valore, lo si trascura.

A causa di questa approssimazione i valori trovati per E sono necessariamente troppo piccoli. Nelle due serie di esperienze, Hirn ha ottenuto 413 e 420,4. La differenza con i risultati delle migliori misure è nella direzione prevista. La verifica si può quindi ritenere buona.

²L'indicatore di Watt si compone di un cilindro in comunicazione con il corpo pompa della macchina e nel quale si muove un pistone K spinto nella sua parte superiore da un meccanismo a molla. Poiché la deformazione di questa molla è proporzionale allo sforzo esercitato sul pistone, il suo spostamento K (fig. 8) sarà proporzionale alla pressione del vapore nel corpo della pompa della macchina. Il movimento del pistone è trasmessa dalla biella QS a un sistema formato da due bilancieri AB e CD mobili attorno ai punti A e C e connesso dalla biella rigida BD . Il centro di questa biella, dove si trova una matita, descrive una curva a lunga inflessione, quasi una retta verticale, e gli spostamenti di questo punto sono proporzionali agli spostamenti del pistone K .



La matita riproduce il suo moto verticale su un foglio di carta arrotolata sul cilindro al quale, per mezzo di pulegge e cinghie, comunica un moto rotatorio alternato la cui velocità angolare è proporzionale alla velocità lineare del pistone della macchina.

Srotolando il foglio di carta si ottiene un diagramma come $ABCD$ (fig. 7) le cui ordinate sono proporzionali alla pressione p del vapore che agisce sul pistone e le cui ascisse sono proporzionali allo spostamento di questo pistone, cioè al volume v occupato dal vapore. L'area $ABCDE$ è quindi proporzionale all'integrale $\int p dv$, cioè al lavoro del vapore durante un colpo di pistone. La conoscenza del coefficiente di proporzionalità, che si deduce dalle dimensioni dei diversi organi di trasmissione del movimento dell'indicatore, permette pertanto di calcolare questo lavoro; è questo il cosiddetto *lavoro stabilito*.

Sottolineiamo che i calcoli precedenti suppongono che l'acqua ritorni al suo stato iniziale al termine dell'esperienza; bisognerebbe quindi che la temperatura t'' dell'acqua in uscita dal condensatore sia uguale alla temperatura t dell'acqua di alimentazione della caldaia. Praticamente risulterà molto difficile mantenere ad una temperatura data in precedenza l'acqua in uscita dal condensatore. Ma non è necessario soddisfare a questa condizione; basta non tener conto in Q del calore assorbito o ceduto alla caldaia dall'acqua di alimentazione per far passare la sua temperatura da t a t'' . È quindi come se si supponesse l'acqua di alimentazione presa al condensatore e il ciclo descritto da quest'acqua è proprio un ciclo chiuso. Basterà quindi sostituire, nella formula che dà Q , t con t'' . Hirn non ha fatto questa correzione; d'altra parte essa è senza importanza sul risultato delle esperienze, in quanto l'errore proveniente dal trascurare R è molto più grande di quello che risulterebbe dalla dimenticanza di questa correzione.

VERIFICA DEL PRINCIPIO DI EQUIVALENZA TRAMITE I GAS

64. Espressione del lavoro esterno prodotto da un fluido.

Abbiamo mostrato (§ 33) con un ragionamento molto semplice che il lavoro esterno compiuto da un fluido che si espande in corpo pompa è uguale a $p dv$. Diamone una dimostrazione che non suppone il fluido racchiuso in un corpo pompa.

Sia p la pressione, supposta uniforme, del corpo considerato; la pressione esterna che si esercita sulla superficie di questo corpo deve essergli uguale, poiché altrimenti non vi sarebbe equilibrio. Valutiamo il lavoro di queste forze esterne, lavoro che è uguale e di segno contrario al lavoro esterno compiuto dal corpo, in virtù del principio dell'uguaglianza dell'azione e della reazione.

Prendiamo un elemento $d\omega$ della superficie del corpo, indichiamo con α, β, γ i coseni direttori del segmento della normale a questo elemento esterno al corpo, e con ξ, η, ζ , le componenti dello spostamento dell'elemento. Il lavoro della forza esterna che agisce su questo elemento sarà

$$-pd\omega(\alpha\xi + \beta\eta + \gamma\zeta)$$

Per l'intera superficie, si otterrà

$$-p \int (\alpha\xi + \beta\eta + \gamma\zeta) d\omega$$

Si sa che, indicando per un momento con $d\tau$ un elemento di volume,

$$\int \alpha\xi d\omega = \int \frac{d\xi}{dx} d\tau$$

di conseguenza l'espressione precedente del lavoro si può scrivere

$$-p \int \left(\frac{d\xi}{dx} + \frac{d\eta}{dy} + \frac{d\zeta}{dz} \right) d\tau$$

È facile dimostrare, e lo vedremo in seguito (§ 74), che la quantità tra parentesi è la variazione del volume rispetto all'unità, cioè $\frac{dv}{v}$; di conseguenza il lavoro delle forze esterne ha come espressione

$$-p \int \frac{dv}{v} d\tau = -p \frac{dv}{v} \int d\tau$$

L'integrale rappresenta il volume totale del corpo considerato; il suo rapporto con il volume specificato è quindi la massa M del corpo; ne risulta, per l'espressione del lavoro, $-Mpdv$. Di conseguenza il lavoro esterno di un fluido rispetto all'unità di massa è

$$d\tau = pdv$$

65. Determinazione di E per mezzo del calore specifico dei gas.

Consideriamo un gas posto in un corpo pompa chiuso da un pistone. La quantità di calore assorbita dall'unità di peso del corpo in una trasformazione qualunque è (§ 25)

$$dQ = C \frac{dT}{dv} dv + c \frac{dT}{dp} dp$$

e il lavoro esterno prodotto dal gas ha come valore $p dv$. Abbiamo quindi

$$dU = dQ + Ad\tau = \left(C \frac{dT}{dv} - Ap \right) dv + c \frac{dT}{dp} dp$$

Se supponiamo che il gas considerato obbedisce alle leggi di Mariotte e di Gay-Lussac, la relazione fondamentale è

$$pv = RT$$

di conseguenza,

$$\frac{dT}{dv} = \frac{p}{R} \quad \frac{dT}{dp} = \frac{v}{R}$$

e

$$(5.0.15) \quad dU = \left(C \frac{p}{R} - Ap \right) dv + c \frac{v}{R} dp$$

Sapendo che questa quantità è un differenziale esatto, ne deriva, supponendo C e c costanti,

$$\frac{C}{R} - A = \frac{c}{R}$$

da cui

$$(5.0.16) \quad A = \frac{C - c}{R}$$

Così l'equivalente meccanico del calore si deduce facilmente dai calori specifici dei gas. La quantità R che entra nella formula può essere valutata con la massima precisione con i dati reali; C è fornito dalle esperienze di Regnault; quanto al calore specifico a volume costante non può essere misurato direttamente e il suo valore si deduce da quello del rapporto $\frac{C}{c}$ che sfortunatamente non è noto con grande precisione.

Si si fa il calcolo per l'aria prendendo per C il valore di Regnault, 0,23741, e per $\frac{C}{c}$ il valore 1,41, si trova 426 per l'equivalente meccanico; gli altri gas, azoto, ossigeno e idrogeno, danno valori di assai poco diversi.

Mayer, che era pervenuto alla formula 5.0.16 con un ragionamento diverso dal precedente¹, ricavò, per mezzo dei dati dell'epoca, $E = 367$.

Abbiamo già detto che, nelle sue ultime ricerche, Sadi Carnot trovò 370 per l'equivalente meccanico del calore; la piccola differenza tra questo valore e quello di Mayer fa supporre che Carnot l'abbia ottenuto dalla sua formula.

66. Esperienze di Joule sull'espansione dei gas.

Ma la dimostrazione che presentiamo di questa formula suppone che i calori specifici C e c siano costanti. Per C tale ipotesi è verificata, almeno nel caso dell'aria, dalle esperienze di Regnault; ma non è così per c , poiché il rapporto $\frac{C}{c}$ che determina quest'ultima quantità non è ben conosciuto. D'altra parte, esperienze di M. Berthelot sulle miscele esplosive mostrano che c aumenta con la temperatura. Per i gas, come l'ossigeno e l'azoto, c rimane decisamente costante fino a 1600°; oltre tale temperatura c dipende dalla temperatura con una formula del tipo

$$c = a + bT$$

dove b è un coefficiente positivo. Per il cloro, c aumenta a partire da 200°; è vero che questo gas si discosta in modo significativo dalla legge di Mariotte che abbiamo supposto applicabile al gas considerato. L'esattezza della formula 5.0.16 potrebbe quindi essere messa in dubbio se non fosse possibile ritrovare questa formula basandosi su esperienze di grande precisione: le esperienze di Joule.

Due recipienti A e A' sono immersi in un calorimetro e comunicano tramite un rubinetto R (fig. 9); in uno, A , si comprime un gas; nell'altro si fa il vuoto. Quando i recipienti e il gas che vi è racchiuso sono in equilibrio di temperatura con l'acqua del calorimetro, si apre il rubinetto R ; la temperatura di quest'acqua non varia.

¹Mayer ragionò così: Il calore necessario a scaldare, a volume costante, 1^{kg} di gas è minore rispetto al caso in cui, a pressione costante, il gas si dilata. La differenza tra le due quantità di calore deve essere equivalente al lavoro prodotto dal gas durante la dilatazione.

Ne risulta che per un innalzamento di temperatura di dT si ha

$$(C - c) dT = A p dv$$

o

$$C - c = A p \frac{dv}{dT}$$

ma la relazione fondamentale dei gas, $pv = RT$, dà $\frac{dv}{dT} = \frac{R}{p}$; di conseguenza

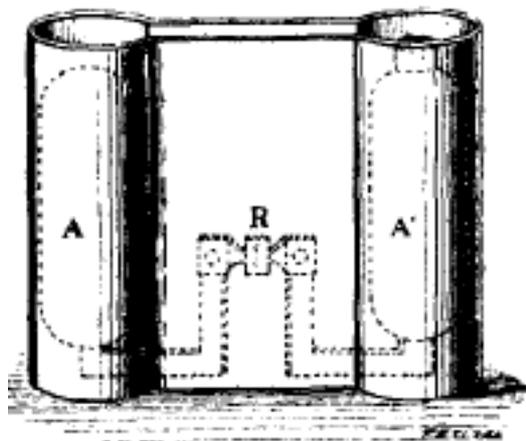
$$C - c = AR$$

Sottolineiamo che questo ragionamento torna ad applicare la formula

$$dU = dQ + Ad\tau$$

del § 61 supponendo che un gas non subisca alcuna variazione dell'energia interna al variare del suo volume. Le esperienze di Joule (66) dimostrano la correttezza di una tale ipotesi. Ma, come fa osservare M. Bertrand (*Thermodynamique*, p. 66), Mayer l'aveva già dedotta dai risultati ottenuti da Gay-Lussac nelle esperienze sulla espansione dei gas nel vuoto.

Fig. 9.



Siano U_0 e U'_0 i valori dell'energia interna delle masse gassose contenute in A e A' all'inizio dell'esperienza; U_1 e U'_1 i loro valori al termine dell'esperienza; noi abbiamo

$$U_1 + U'_1 - U_0 - U'_0 = Q + A\tau$$

Il lavoro τ fornito dall'esterno è nullo, essendo le pareti dei recipienti, per loro natura, inestensibili; il calore Q fornito è ugualmente nullo poiché la temperatura dell'acqua del calorimetro non varia; infine, si può trascurare U'_0 , poiché si è fatto il miglior vuoto possibile in A' . Di conseguenza la relazione precedente si riduce a

$$U_1 + U'_1 = U_0$$

Il primo membro rappresenta l'energia interna del gas, quando, al termine dell'esperienza, riempie a sua volta i due recipienti; il secondo è l'energia interna dello stesso gas prima dell'esperienza. L'energia interna di un gas non varia quindi quando si espande nel vuoto.

Prendiamo v e T come variabili indipendenti per definire lo stato della massa gassosa inizialmente contenuta nel recipiente A . Nell'esperienza di Joule, v varia ma T non varia. Ne dobbiamo quindi concludere che l'energia interna di una massa gassosa non dipende dal suo volume, ma che *dipende esclusivamente dalla sua temperatura*. È la legge di Joule. Vedremo in seguito che per i gas naturali questa legge è solo avvicinata.

67. Spesso si esprime questa legge dicendo che il lavoro interno di un gas che si espande è nullo. Questa locuzione è inesatta; essa deriva dall'ipotesi sulla natura del calore.

Abbiamo visto (§ 51) che, se si immagina il calore come risultante dai moti molecolari e si suppongono centrali le forze molecolari, l'applicazione del teorema della conservazione dell'energia dà la relazione

$$W + V + W_1 + V_1 = cost$$

e, essendo V trascurabile nella maggior parte dei casi, abbiamo chiamato *energia interna* del sistema la somma $W_1 + V_1$ delle energie molecolari. D'altra parte, è evidente che l'energia interna così definita non deve differire che per una costante dall'energia interna definita per mezzo del principio di equivalenza. L'esperienza di Joule che mostra che quest'ultima dipende, nel caso dei gas, solo dalla temperatura, indica che $W_1 + V_1$ deve essere funzione della sola temperatura.

Introduciamo ora una nuova ipotesi: ammettiamo che l'energia cinetica molecolare W_1 dipenda solo dalla temperatura dei corpi e che l'energia potenziale molecolare V_1 dipenda solo dal suo volume. Allora, affinché la somma $W_1 + V_1$ sia funzione solo di T , è necessario che V_1 rappresenti a meno del segno il lavoro delle forze molecolari o *lavoro interno*, che è nullo per i gas.

Ma l'ipotesi precedente, che si avanza a volte implicitamente, non si basa su alcun fondamento. Essa viene infatti ad ammettere che, per tutti i corpi, l'energia interna è la somma di una funzione della temperatura e di una funzione del volume; è evidente che è più naturale considerare l'energia interna come una funzione qualsiasi della temperatura e del volume. Si deve quindi respingere completamente l'enunciato scorretto della legge di Joule, che si trova in parecchi testi classici, e attenersi a quello del paragrafo precedente.

68. Di primo acchito, l'esperienza di Joule sembra paradossale.

Quando un gas si espande in un cilindro chiuso nella sua parte superiore da un pistone, l'esperienza mostra che il gas si raffredda. Se al di sopra del pistone si esercita una pressione, il raffreddamento del gas si spiega: il calore ceduto dal gas è trasformato in lavoro; se al di sopra del pistone vi è il vuoto, non si produce lavoro e tuttavia il gas si raffredda ancora: poiché il gas fuoriesce con grande velocità e il calore ceduto dal gas si ritrova

sotto forma di energia viva; al contrario, nell'esperienza di Joule, che sembra identica alla precedente, non vi è raffreddamento.

In realtà, l'esperienza di Joule comprende due fasi, di cui una sola avviene nell'esperienza alla esperienza alla quale la paragoniamo. In quest'ultima, il pistone, dapprima a riposo, acquista velocità; la perdita di energia del gas risultante dal suo raffreddamento si ritrova quindi sotto forma di forza viva del pistone. Nell'esperienza di Joule, il gas, espandendosi, si raffredda e la forza viva delle sue molecole aumenta; è la prima fase. Nella seconda fase, l'aumento della forza viva è eliminato dall'attrito esistente tra le molecole, e la temperatura del gas riprende il suo valore iniziale.

69. Applicazione alla determinazione di E .

Riprendiamo la formula 5.0.15,

$$dU = \left(C \frac{p}{R} - Ap \right) dv + c \frac{v}{R} dp$$

Poiché, dall'esperienza di Joule, U è una funzione $\varphi(T)$ della temperatura, abbiamo

$$dU = \varphi'(T) dT \quad dU = \varphi'(T) \frac{dT}{dv} + \varphi'(T) \frac{dT}{dp} dp$$

o, sostituendo le derivate parziali di T con i loro valori ottenuti dalla relazione fondamentale dei gas,

$$dU = \varphi'(T) \frac{p}{R} dv + \varphi'(T) \frac{v}{R} dp$$

Di conseguenza, uguagliando i coefficienti dei differenziali delle variabili indipendenti nelle due espressioni precedenti di dU ,

$$\begin{aligned} \varphi'(T) \frac{p}{R} &= C \frac{p}{R} - Ap \\ \varphi'(T) \frac{v}{R} &= c \frac{v}{R} \end{aligned}$$

e, di conseguenza, eliminando $\varphi'(T)$,

$$A = \frac{C - c}{R}$$

È l'espressione alla quale eravamo giunti.

70. Espansione isoterma ed espansione adiabatica di un gas.

Si possono immaginare una infinità di espansioni diverse di un gas; consideriamo quelle che corrispondono a una trasformazione isoterma e ad una trasformazione adiabatica.

Per la prima abbiamo

$$dT = \frac{dT}{dv} dv + \frac{dT}{dp} dp = \frac{p}{R} dv + \frac{v}{R} dp = 0$$

o

$$p dv + v dp = 0$$

e di conseguenza, integrando,

$$pv = \text{costante}$$

che si sarebbe potuta dedurre immediatamente dalla relazione fondamentale $pv = RT$, poiché T è costante. La curva rappresentativa di una espansione isoterma è quindi una iperbole equilatera avente come asintoti gli assi coordinati.

L'equazione differenziale della curva che rappresenta una espansione adiabatica si ottiene scrivendo che

$$dQ = C \frac{p}{R} dv + c \frac{v}{R} dp$$

è nullo; si ha quindi, per questa equazione,

$$C \frac{dv}{v} + c \frac{dp}{p} = 0$$

Se ammettiamo che C e c sono costanti, otteniamo, integrando,

$$C \log v + c \log p = \text{costante}$$

o

$$pv^{\frac{c}{C}} = \text{costante}$$

71. Cerchiamo in quali condizioni si produrrà l'una o l'altra di queste espansioni.

Supponiamo il gas racchiuso in un cilindro; siano T la sua temperatura nell'istante t , e T_0 la temperatura esterna.

La quantità di calore riferita all'unità di tempo $\frac{dQ}{dt}$ che il gas riceve dall'esterno è $a(T_0 - T)$, dipendendo a dalla conducibilità calorica della sostanza che forma il cilindro; abbiamo quindi

$$\frac{dQ}{dv} \frac{dv}{dt} = a(T_0 - T)$$

Se l'espansione è molto rapida $\frac{dv}{dt}$ è molto grande; siccome $T_0 - T$ è finito, $\frac{dQ}{dv}$ deve allora risultare piccolo. Di conseguenza, una brusca espansione è assai sensibilmente adiabatica.

Se, al contrario, l'espansione è lenta, $\frac{dv}{dt}$ è molto piccola; $\frac{dQ}{dv}$ è finita e la differenza $T_0 - T$ rimane molto piccola. L'espansione isoterma avviene quando l'espansione è molto lenta.

Esperienze di Clément e Desormes. Calcolo di $\frac{c}{c}$.

Applichiamo questi risultati all'esperienza di Clément e Desormes.

L'apparecchiatura di questo fisico è composta da una grande sfera di vetro chiusa nella sua parte superiore da un rubinetto; si può, aspirando da un tubo laterale, diminuire la pressione dell'aria contenuta nella sfera: un manometro indica le variazioni di pressione. Per eseguire una esperienza, si comincia rarefacendo l'aria e si osserva l'eccesso della pressione atmosferica su quella dell'aria della sfera. Si apre poi il rubinetto per un tempo eccessivamente breve; l'aria esterna si precipita all'interno della sfera e comprime l'aria già presente, incrementandone la temperatura. Quando la temperatura riprende il suo valore iniziale, si osserva il dislivello del liquido nel manometro.

Sia p la pressione atmosferica, e sia $p - \delta p$ la pressione dell'aria nella sfera dopo la rarefazione. Quando si apre il rubinetto, la pressione assume quasi istantaneamente il valore p ; di conseguenza, la trasformazione è adiabatica e l'aumento di pressione è δp . Se indichiamo con dv la variazione del volume specifico che ne deriva, abbiamo

$$dQ = C \frac{p}{R} \delta v + c \frac{v}{R} \delta p = 0$$

e per la variazione di temperatura

$$\delta T = \frac{p}{R} \delta v + \frac{v}{R} \delta p$$

Quando, con il rubinetto chiuso, il gas riprende a poco a poco la sua temperatura iniziale, il suo volume non varia se si trascura la dilatazione della sfera; quindi v rimane costante e p diminuisce di dp , indicando con $p - dp$ la pressione finale. Di conseguenza, se l'abbassamento di temperatura δT che avviene in questa fase dell'esperienza è data da

$$\delta T = \frac{v}{R} dp$$

Tra queste due ultime equazioni, eliminiamo δT ; ne deriva

$$p \delta v + v \delta p = v dp$$

Eliminiamo δv tra questa e la prima; otteniamo

$$C(v dp - v \delta p) + cv \delta p = 0$$

da cui

$$\frac{C}{c} = \frac{\delta p}{\delta p - dp}$$

La misura di $\frac{c}{c}$ è quindi molto semplice, poiché consiste di due sole letture manometriche. Ma nel momento in cui si apre il rubinetto della sfera si produce, a causa dell'elasticità dell'aria, una serie di oscillazioni periodiche che fanno alternativamente crescere e diminuire la pressione dell'aria racchiusa. Non si è dunque certi che la pressione sia p nel momento in cui si chiude il rubinetto; non vi è altro rimedio se non prendere la media di un grande numero di esperienze.

Dalle misure di Clément et Desormes, Laplace aveva dedotto 1,354 per il rapporto $\frac{c}{c}$. Le esperienze più accurate di M. Roentgen hanno dato 1,4053.

73. Calcolo di $\frac{c}{c}$ per mezzo della velocità del suono,

L'esperienza di Clément e Desormes non è la sola che consente di calcolare $\frac{c}{c}$. Si può, dal valore della velocità di propagazione del suono in un gas, dedurre il valore del rapporto dei due calori specifici.

Siano x, y, z le coordinate di una molecola A di una massa gassosa in equilibrio. Se trascuriamo l'azione della gravità su questo gas, p e v hanno lo stesso valore in tutti i punti. Comuniciamo una vibrazione al fluido. Le coordinate della molecola A divengono $x + \xi, y + \eta, z + \zeta$; la pressione in questo punto diviene $p + \pi$, e il volume specifico $v + \varphi$. A causa di questa vibrazione, un elemento di volume del fluido subisce una compressione o una espansione brusca; la trasformazione è quindi adiabatica e abbiamo

$$dQ = C \frac{p}{R} dv + \frac{v}{R} dp = 0$$

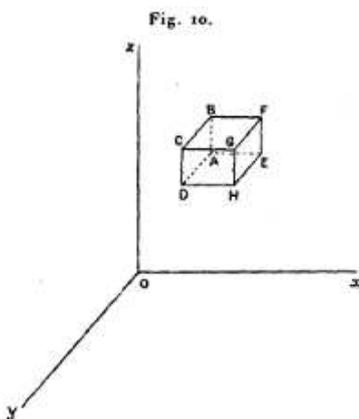
o, sostituendo dv e dp con φ e π ed eliminando il fattore $\frac{1}{R}$,

$$(5.0.17) \quad Cp\varphi + cv\pi = 0$$

74. Cerchiamo φ in funzione degli spostamenti ξ, η, ζ .

Consideriamo un parallelepipedo rettangolo $ABCDGH$ (fig. 10), avente per vertice il punto A occupato dalla molecola considerata nella sua posizione di equilibrio, e i cui spigoli, di lunghezza dx, dy, dz , sono paralleli agli assi delle coordinate. Il volume di questo parallelepipedo è $dx dy dz$; d'altra parte, se dm è la massa del gas che contiene, questo volume è espresso da $v dm$; abbiamo quindi

$$(5.0.18) \quad dx dy dz = v dm$$



Dopo la vibrazione, questo volume diviene $(v + \varphi) dm$. Per trovare un'altra espressione, ammettiamo che si possa ancora considerarlo come un parallelepipedo obliquo. Il volume è allora dato da un determinante a 3 colonne, e gli elementi di ognuna di queste colonne sono rispettivamente le proiezioni sugli assi di ciascuno degli spigoli AE, AD e AB .

Prima dello spostamento, le coordinate di A sono x, y, z , e quelle di E $x + dx, y, z$. Dopo lo spostamento, le coordinate di A sono $x + \xi, y + \eta, z + \zeta$; quelle di E

$$x + dx + \xi + \frac{d\xi}{dx} dx \quad y + \eta + \frac{d\eta}{dx} dx \quad z + \zeta + \frac{d\zeta}{dx} dx$$

Di conseguenza, le proiezioni dello spigolo AE sono, dopo lo spostamento,

$$dx \left(1 + \frac{d\xi}{dx} \right) \quad dx \frac{d\eta}{dx} \quad dx \frac{d\zeta}{dx}$$

Se scriviamo per analogia le proiezioni degli altri spigoli, otteniamo, per il volume del parallelepipedo deformato

$$(v + \varphi) dm = \begin{vmatrix} dx \left(1 + \frac{d\xi}{dx} \right) & dy \frac{d\xi}{dy} & dz \frac{d\xi}{dz} \\ dx \frac{d\eta}{dx} & dy \left(1 + \frac{d\eta}{dy} \right) & dz \frac{d\eta}{dz} \\ dx \frac{d\zeta}{dx} & dy \frac{d\zeta}{dy} & dz \left(1 + \frac{d\zeta}{dz} \right) \end{vmatrix}$$

Effettuando le operazioni e dividendo poi per

$$v dm = dx dy dz$$

otteniamo, trascurando i quadrati e i prodotti di ξ, η, ζ e le loro derivate,

$$\frac{\varphi}{v} = \xi'_x + \eta'_y + \zeta'_z$$

Portiamo questo valore nella relazione 5.0.17, si ha

$$(5.0.19) \quad \frac{\pi}{p} = -\frac{C}{c} (\xi'_x + \eta'_y + \zeta'_z)$$

75. Trasformiamo questa nuova relazione.

Trascurando le deformazioni degli angoli e delle facce del parallelepipedo rettangolo durante lo spostamento, la pressione sulla faccia $ABCD$ rimane parallela all'asse delle x e assume come valore

$$dy dz (p + \pi)$$

La pressione sulla faccia opposta è

$$-dydz \left(p + \pi + \frac{d\pi}{dx} dx \right)$$

Le pressioni sulle altre facce del parallelepipedo essendo normali all'asse x e trascurando la gravità, la somma delle proiezioni sull'asse delle x delle forze che agiscono sul parallelepipedo si riduce alla somma algebrica delle due quantità precedenti:

$$-\frac{d\pi}{dx} dx dy dz$$

Allo stesso modo, troveremo, per la somma delle proiezioni di queste forze sugli assi delle y e delle z ,

$$- \frac{d\pi}{dy} dx dy dz \quad - \frac{d\pi}{dz} dx dy dz$$

Applichiamo il principio di d'Alembert, cioè scriviamo che il parallelepipedo è in equilibrio sotto l'azione della forza d'inerzia e delle forze reali che lo sollecitano; otterremo le tre equazioni del moto di cui la prima è

$$dm \frac{d^2 \xi}{dt^2} = - \frac{d\pi}{dx} dx dy dz$$

Di conseguenza, tenendo conto della relazione 5.0.18, queste tre equazioni sono

$$\begin{aligned} \frac{d^2 \xi}{dt^2} &= - \frac{d\pi}{dx} v \\ \frac{d^2 \eta}{dt^2} &= - \frac{d\pi}{dy} v \\ \frac{d^2 \zeta}{dt^2} &= - \frac{d\pi}{dz} v \end{aligned}$$

Ne deduciamo, derivando la prima rispetto a x , la seconda rispetto a y , la terza rispetto a z , e sommando,

$$\frac{d^2}{dt^2} (\xi'_x + \eta'_y + \zeta'_z) = -v \Delta \pi$$

Avremo quindi, sostituendo, in questa espressione, la somma $\xi'_x + \eta'_y + \zeta'_z$ con il suo valore tratto dalla relazione 5.0.19,

$$(5.0.20) \quad \frac{d^2 \pi}{dt^2} = \frac{C}{c} p v \Delta \pi$$

76. La variazione di pressione π è una funzione delle coordinate x, y, z del punto considerato e del tempo t . Cerchiamo la sua espressione quando la propagazione della vibrazione avviene tramite onde sferiche. Allora π dipende solo da t e dalla distanza r del punto considerato dall'origine della vibrazione. Poniamo

$$(5.0.21) \quad \pi = \frac{f}{r}$$

indicando con f una funzione di r e di t .

La somma $\Delta \pi$ delle derivate seconde sarà una funzione lineare di $f, \frac{df}{dr}, \frac{d^2 f}{dr^2}$, che si potrà ottenere direttamente, ma che è più facile calcolare con il metodo dei coefficienti indeterminati. A tale scopo:

$$(5.0.22) \quad \Delta \pi = A f + B \frac{df}{dr} + C \frac{d^2 f}{dr^2}$$

Se si suppone $f = 1$, si ha

$$\Delta \pi = A$$

e, d'altra parte,

$$\pi = \frac{1}{r}$$

Per mezzo di questa espressione di π , calcoliamo $\Delta \pi$, supponendo che l'origine delle coordinate coincida con il centro della vibrazione, cioè

$$r^2 = x^2 + y^2 + z^2$$

abbiamo

$$\begin{aligned} \frac{d\pi}{dx} &= -\frac{1}{r^2} \frac{dx}{dx} = -\frac{x}{r^2} \\ \frac{d^2 \pi}{dx^2} &= -\frac{1}{r^2} + \frac{2x^2}{r^5} \\ \Delta \pi &= -\frac{3}{r^3} + \frac{3(x^2 + y^2 + z^2)}{r^5} = 0 \end{aligned}$$

Si deve quindi avere

$$A = 0$$

Supponiamo ora $f = r$; abbiamo, da una parte,

$$\Delta \pi = B$$

dall'altra

$$\pi = 1 \quad \Delta\pi = 0$$

ne concludiamo che $B = 0$.

Infine, ammettiamo che si abbia $f = r^2$; deriva allora, portando questo valore nell'espressione 5.0.22,

$$\Delta\pi = 2C$$

e, calcolando le derivate di $\pi = r$,

$$\Delta\pi = \frac{2}{r}$$

di conseguenza,

$$C = \frac{1}{r}$$

L'espressione 5.0.22 di $\Delta\pi$ si riduce quindi a

$$\Delta\pi = \frac{1}{r} \frac{d^2 f}{dr^2}$$

77. Sostituiamo, nella relazione 5.0.20, $\Delta\pi$ con il valore precedente e $\frac{d^2\pi}{dt^2}$ con il suo valore dedotto dalla 5.0.21; otteniamo:

$$\frac{d^2 f}{dt^2} = \frac{C}{c} pv \frac{d^2 f}{dr^2}$$

o

$$\frac{d^2 f}{dt^2} = a^2 \frac{d^2 f}{dr^2}$$

ponendo

$$a^2 = \frac{C}{c} pv$$

Ne deduciamo, per il valore della funzione f ,

$$f = f(r - at) + f'(r + at)$$

e, di conseguenza,

$$\pi = \frac{1}{r} f(r - at) + \frac{1}{r} f'(r + at)$$

Le variazioni della pressione si propagano quindi con due onde, l'una centrifuga, con una velocità a , l'altra centripeta, con una velocità $-a$. Quest'ultima onda non corrisponde ad alcuna realtà fisica e non la si deve considerare. Quanto all'onda centrifuga, è precisamente l'onda sonora; di conseguenza, a rappresenta la velocità della propagazione del suono e il rapporto dei calori specifici è legato a questa velocità dalla formula

$$\frac{C}{c} = \frac{a^2}{pv}$$

78. Applichiamo questa formula all'aria prendendo il metro, il secondo, il chilogrammo, come unità di lunghezza, di tempo e di massa. Abbiamo, dalle esperienze di Regnault sulla velocità del suono,

$$a = 331^m$$

a 0° e alla pressione atmosferica. Questa pressione, su 1^m , è

$$p = 10330 \times 9,81$$

prendendo 9,81 come accelerazione di gravità. La massa del metro cubo è, 1,293 e, di conseguenza, il volume specifico è

$$v = \frac{1}{1,293}$$

Portando questi valori nella formula (7), otteniamo

$$\frac{C}{c} = \frac{(331)^2 \times 1,293}{10330 \times 9,8} = 1,41$$

È il valore che abbiamo adottato (65) nel calcolo di E ; differisce di poco dal valore trovato da Roentgen, con il metodo di Clément e Desormes.

ALCUNE VERIFICHE DEL PRINCIPIO DI CONSERVAZIONE DELL'ENERGIA

79. Lo stato di un corpo non può sempre essere definito da due variabili.

Le verifiche precedenti del principio di equivalenza costituiscono altrettante verifiche del principio di conservazione dell'energia, ma in un caso particolare: quello in cui lo stato fisico dei corpi si può esprimere mediante due variabili indipendenti p e T oppure v e T .

In un grande numero di casi, queste due variabili sono insufficienti a definire completamente lo stato di un corpo. Così, quando si assegna la pressione o il volume specifico dell'acqua ad una determinata temperatura, ma compresa entro certi limiti, si ignora ancora se l'acqua si trova allo stato solido, liquido o gassoso, poiché l'acqua può, in certe condizioni, esistere alla stessa temperatura in tutti e tre gli stati.

In altri casi, per i fluidi in movimento e i solidi elastici per esempio, una delle variabili, p o v , non hanno più un significato preciso, poiché la pressione e il volume specifico cambiano da un punto all'altro; lo stato di uno di questi corpi non può quindi ancora essere determinato per mezzo delle variabili p e T o v e T .

Infine il corpo considerato può possedere una carica statica di elettricità o essere attraversato da una corrente; sono allora necessarie nuove variabili per definire lo stato di un corpo.

È pertanto interessante verificare l'esattezza del principio dell'energia in questi casi particolari. Questa verifica consiste nel mostrare che indicando con W la semi forza viva del sistema e chiamando energia interna U una certa funzione delle quantità che definiscono lo stato fisico dei corpi del sistema, si ha per un sistema isolato

$$dW + dU = 0$$

Se il sistema riceve un lavoro esterno $d\tau$, la relazione da verificare è

$$dW + dU = d\tau$$

e, se il sistema acquista un'altra quantità di calore dQ dall'esterno, la relazione da verificare è

$$dW + dU = d\tau + EdQ$$

80. Il principio si applica a un sistema di corpi elettrizzati.

Consideriamo un sistema di conduttori elettrizzati che possiedono cariche m_1, m_2, \dots ; i loro potenziali sono funzioni lineari di queste cariche.

Per maggiore semplicità ammettiamo che vi siano solo due conduttori; allora abbiamo per i potenziali

$$V_1 = Am_1 + Bm_2$$

$$V_2 = Bm_1 + Cm_2$$

I coefficienti A, B, C sono funzioni delle capacità dei conduttori e dei loro coefficienti di induzione elettrostatica; essi dipendono dalle posizioni relative dei conduttori, ma non dipendono dalle loro cariche.

Per avere l'energia elettrica di questo sistema moltiplichiamo la prima relazione per m_1 , la seconda per m_2 e le sommiamo; otteniamo

$$U = \frac{1}{2} \sum mV = \frac{1}{2} (Am_1^2 + 2Bm_1m_2 + Cm_2^2)$$

Consideriamo dapprima il caso in cui i conduttori si spostano rimanendo isolati, di modo che le cariche m_1 e m_2 siano costanti. Se supponiamo la variazione dell'energia cinetica nulla o trascurabile, la variazione dell'energia potenziale si riduce a dU , e, di conseguenza, se il principio di conservazione dell'energia è applicabile, il lavoro esterno *compiuto* dal sistema è $-dU$, cioè

$$-\frac{1}{2} (Am_1^2 + 2Bm_1m_2 + Cm_2^2)$$

È ciò che l'esperienza verifica in tutti i casi.

81. Supponiamo ora che, i conduttori rimanendo fissi, vengano messi in comunicazione. Allora A, B, C rimangono costanti e abbiamo

$$dU = (Am_1 + Bm_2)(Bm_1 + Cm_2) dm_2$$

oppure

$$dU = V_1 dm_1 + V_2 dm_2$$

Ma, se chiamiamo i l'intensità della corrente che si produce nel filo di comunicazione e se supponiamo che si abbia $V_1 > V_2$, le cariche rispettive dei due corpi saranno, al termine del tempo dt ,

$$m_1 - idt \quad m_2 + idt$$

di conseguenza, abbiamo

$$dm_1 = -idt \quad dm_2 = idt$$

e dU diviene

$$dU = idt (V_2 - V_1)$$

Secondo la legge di Ohm,

$$V_1 - V_2 = Ri$$

essendo R la resistenza del filo; di conseguenza

$$dU = -Ri^2 dt$$

Questa variazione di energia interna non può essere ritrovata sotto forma di lavoro esterno, poiché i conduttori ai quali sono applicate le forze del sistema non si spostano. Ma può ritrovarsi sotto forma di calore, e allora il prodotto EdQ dell'equivalente meccanico per la quantità di calore fornito, espresso in calorie, deve, se il principio di conservazione dell'energia si applica, essere uguale alla variazione dell'energia del sistema. Questa riducendosi alla variazione dell'energia interna poiché i conduttori rimangono a riposo, deve quindi verificare l'uguaglianza

$$-Ri^2 dt = EdQ$$

Dalla legge di Joule, la quantità di calore sviluppato dal passaggio di corrente nel filo è, in calorie, $ARi^2 dt$; di conseguenza, la quantità di calore fornita al sistema durante la trasformazione considerata è

$$dQ = -ARi^2 dt$$

e l'uguaglianza precedente è ben verificata.

82. Caso delle pile idroelettriche.

Consideriamo il sistema formato dalla pila e un conduttore collegato ai suoi poli.

Nella pila si produce una reazione chimica che produrrà una certa quantità di calore se avviene al di fuori del circuito. Quando i poli sono collegati a un conduttore, la quantità di calore che si raccoglie nella pila è minore della precedente. Pertanto l'energia chimica della pila si divide in due parti: una serve a scaldare i liquidi della pila, l'altra a produrre corrente. Quest'ultima parte si chiama *energia voltaica* e l'esperienza mostra che la quantità di energia voltaica spesa in tal modo durante il tempo dt è uguale a εidt , indicando con ε la forza elettromotrice della pila. I corpi del sistema sono a riposo, e serve, come nel paragrafo precedente, che questa variazione sia uguale a EdQ . Ma la quantità di calore fornita al sistema è data dalla legge di Joule; essa è pertanto $-\frac{1}{R} Ri^2 dt$ e l'uguaglianza che si deve verificare è allora

$$\varepsilon idt = Ri^2 dt$$

o

$$\varepsilon = Ri$$

Questa uguaglianza è evidentemente soddisfatta, poiché essa esprime la legge di Ohm.

Fenomeni elettrodinamici.

L'energia interna dei conduttori attraversati da correnti dipende necessariamente dalle intensità di tali correnti; per avere il loro valore, bisogna aggiungere all'energia interna del sistema, quando tutte le intensità sono nulle, un termine T che Maxwell chiama l'*energia elettrocinetica* del sistema.

Prendiamo, per semplificare, il caso in cui il sistema comprende solo due correnti; allora T vale

$$(6.0.23) \quad T = \frac{1}{2} (Li_1^2 + 2Mi_1i_2 + Ni_2^2)$$

essendo M il coefficiente di muta induzione dei due circuiti, L e N i coefficienti di auto-induzione di ciascuno di essi. Se le correnti sono variabili e se i conduttori si spostano o si deformano, l'energia elettrocinetica varia e la sua variazione dT rappresenta la variazione dell'energia interna del sistema. Per verificare il principio della conservazione dell'energia è necessario verificare che dT è uguale alla somma di tutte le energie che raccoglie il sistema.

Dapprima i conduttori producono un lavoro esterno il cui valore è

$$\frac{1}{2} (i_1^2 dL + 2i_1i_2 dM + i_2^2 dN)$$

Vi è inoltre una certa quantità di calore emessa dai conduttori; questa quantità, espressa in unità meccaniche, è, secondo la legge di Joule,

$$R_1 i_1^2 dt + R_2 i_2^2 dt$$

Infine vi è energia voltaica fornita al sistema dalle pile; questa energia è

$$E_1 i_1 dt + E_2 i_2 dt$$

chiamando E_1 e E_2 le forze elettromotrici delle pile.

Dobbiamo pertanto verificare l'uguaglianza

$$dT = -\frac{1}{2} (i_1^2 dL + 2i_1i_2 dM + i_2^2 dN) - (R_1 i_1^2 dt + R_2 i_2^2 dt) + E_1 i_1 dt + E_2 i_2 dt$$

Si sa che la forza elettromotrice di induzione sviluppata in uno dei circuiti ha come espressione

$$-\frac{d}{dt} (Li_1 + Mi_2)$$

di conseguenza il prodotto $R_1 i_1$, che, in base alla legge di Ohm, è uguale alla forza elettromotrice totale, ha come valore

$$R_1 i_1 = E_1 - \frac{d}{dt} (Li_1 + Mi_2)$$

Ne deduciamo

$$E_1 i_1 dt - R_1 i_1^2 dt = i_1 d(Li_1 + Mi_2)$$

Avremo un'uguaglianza analoga per l'altro circuito, e, di conseguenza, possiamo scrivere l'uguaglianza da verificare

$$dT = -\frac{1}{2} (i_1^2 dL + 2i_1i_2 dM + i_2^2 dN) + i_1 d(Li_1 + Mi_2) + i_2 d(Mi_1 + Ni_2)$$

o, differenziando e semplificando,

$$dT = \frac{1}{2} (i_1^2 dL + 2i_1i_2 dM + i_2^2 dN) + L_1 i_1 di_1 + M i_2 di_1 + M i_1 di_2 + N i_2 di_2$$

Il secondo membro è l'espressione del differenziale dell'energia elettrocinetica definita dalla formula 6.0.23. Il principio di conservazione dell'energia si applica quindi anche ai fenomeni elettrodinamici.

84. Caso di solidi elastici.

Consideriamo un parallelepipedo infinitamente piccolo i cui spigoli sono paralleli agli assi coordinati. Siano

$$\begin{array}{ccc} P_{xx} & P_{xy} & P_{xz} \\ P_{yz} & P_{yy} & P_{yz} \\ P_{zx} & P_{zy} & P_{zz} \end{array}$$

le componenti secondo i tre assi delle pressioni per unità di superficie che si esercita su tre facce uscenti da uno stesso vertice A e normali: la prima all'asse x , la seconda all'asse y , la terza all'asse z . La teoria dell'elasticità insegna che la Tabella di queste nuove quantità è simmetrica rispetto alla diagonale; in altre parole, queste quantità si possono ridurre a sei.

Supponiamo che il parallelepipedo subisca una deformazione e determiniamo il lavoro delle pressioni che si esercitano su tutte le sei facce.

Le coordinate x, y, z del punto A divengono, dopo la deformazione,

$$x + \xi \quad y + \eta \quad z + \zeta$$

di conseguenza, il lavoro della pressione sulla faccia normale all'asse x e passante per A è

$$(P_{xx}\xi + P_{xy}\eta + P_{xz}\zeta) dydz$$

Le coordinate del punto corrispondente ad A sulla faccia opposta del parallelepipedo sono, prima della deformazione, $x + dx$, y , z e, dopo la deformazione

$$x + \xi + dx + \frac{d\xi}{dx}dx \quad y + \eta + \frac{d\eta}{dx}dx \quad z + \zeta + \frac{d\zeta}{dx}dx$$

il lavoro della pressione su questa faccia è quindi

$$\left[P_{xx} \left(\xi + \frac{d\xi}{dx}dx \right) + P_{xy} \left(\eta + \frac{d\eta}{dx}dx \right) + P_{xz} \left(\zeta + \frac{d\zeta}{dx}dx \right) \right] dx dy$$

La somma di questi lavori è

$$- \left(P_{xx} \frac{d\xi}{dx} + P_{xy} \frac{d\eta}{dx} + P_{xz} \frac{d\zeta}{dx} \right) dx dy dz$$

Otterremo due altre espressioni analoghe per le facce perpendicolari agli assi y e z .

Sommiamo queste tre espressioni e sostituiamo il prodotto $dx dy dz$ con $v dm$, essendo v il volume specifico nel punto A e dm la massa del parallelepipedo; abbiamo

$$- \left[P_{xx} \frac{d\xi}{dx} + P_{xy} \frac{d\eta}{dy} + P_{xz} \frac{d\zeta}{dz} + P_{xy} \left(\frac{d\eta}{dx} + \frac{d\xi}{dy} \right) + P_{xz} \left(\frac{d\zeta}{dx} + \frac{d\xi}{dz} \right) + P_{yz} \left(\frac{d\zeta}{dy} + \frac{d\eta}{dz} \right) \right] v dm$$

L'integrale di questa espressione esteso allo spazio occupato dal corpo darà il lavoro totale delle forze esterne durante la deformazione.

Evidenziamo che, se il corpo è isotropo, si ha

$$\begin{aligned} P_{xx} &= P_{yy} = P_{zz} = p \\ P_{xy} &= P_{xz} = P_{yz} = 0 \end{aligned}$$

di conseguenza, l'espressione precedente del lavoro delle forze esterne si riduce allora a

$$-p \left(\frac{d\xi}{dx} + \frac{d\eta}{dy} + \frac{d\zeta}{dz} \right) v dm$$

o

$$-p \frac{dv}{v} v dm = -p dv dm$$

Ritroviamo quindi, come nella sezione 64, $-p dv$ per il lavoro delle forze esterne riferito all'unità di massa.

85. Ma, sebbene nel caso dei solidi l'espressione del lavoro sia più complessa di quella del caso di un fluido in equilibrio, il principio della conservazione dell'energia è ancora ben verificato. L'esperienza mostra in effetti che, se il solido si scalda a causa della deformazione, la variazione di energia interna derivante da questo riscaldamento è uguale al lavoro delle forze esterne durante la deformazione.

Prendiamo l'esperienza di Edlund. Un filo metallico verticale vincolato alla sua estremità superiore è dapprima esteso da una forza p che agisce alla sua estremità inferiore; è poi riportato alla sua lunghezza iniziale eliminando l'azione diretta di questa forza. Se ε è l'allungamento del filo durante la prima fase dell'esperienza, il lavoro delle forze esterne è $p\varepsilon$. Durante questa fase, il filo si raffredda a causa dell'allungamento; durante la fase successiva, si riscalda. Da queste due fasi risulta un riscaldamento. In una terza fase il filo si raffredda cedendo calore all'esterno per conducibilità e ritorna così alla sua condizione iniziale, riportando temperatura e lunghezza agli stessi valori di partenza. La quantità di calore δQ così ceduta all'esterno vale $a\delta T$, essendo a la capacità calorifica del filo che si deduce dalle sue dimensioni e dal suo calore specifico, e δT l'eccesso di temperatura al termine della seconda fase rispetto alla temperatura iniziale, eccesso che è misurato per mezzo di una pinza termoelettrica. Il filo avendo descritto un ciclo chiuso, dovrà verificare

$$E\delta Q = p\varepsilon$$

È ciò che avviene, poiché, se si calcola E per mezzo di questa relazione, si trovano valori molto vicini a quelli di Joule e di M. Rowland; per l'ottone, per esempio, si ha 428,3.

Si evidenzierà che in questa esperienza ci troviamo in un caso in cui la pressione non è la stessa in tutti i versi. Un elemento di volume del filo è sottoposto infatti a una tensione considerevole nel senso verticale e ad una pressione pressoché nulla nel senso orizzontale.

86. Caso dei fluidi pesanti in movimento.

In questo caso la pressione in un punto ha lo stesso valore, qualunque sia la direzione dell'elemento sul quale si esercita; ma non è la stessa in tutti i punti del fluido.

Siano p il valore di questa pressione su un elemento della superficie del fluido; α, β, γ i coseni direttori del segmento della normale a questo elemento esterno al fluido. Siano x, y, z le coordinate del centro di gravità dell'elemento al tempo t ; $x + \xi, y + \eta, z + \zeta$ le coordinate di questo stesso centro di gravità al tempo $t + dt$, di modo che

$$\xi = \frac{dx}{dt} dt$$

Il lavoro delle pressioni esterne su questo elemento è

$$-pd\omega (\alpha\xi + \beta\eta + \gamma\zeta)$$

e il lavoro di queste forze sull'intera superficie del fluido,

$$d\tau = - \int p (\alpha\xi + \beta\eta + \gamma\zeta) d\omega$$

Chiamando dq la quantità di calore ricevuto dall'esterno, per conducibilità o irraggiamento, per l'unità di massa del fluido, la quantità dQ ricevuta dal fluido intero è

$$(6.0.24) \quad dQ = \int dq dm$$

essendo dm la massa di un elemento di volume.

Analogamente, designando con u l'energia interna per unità di massa, abbiamo per l'energia intera U dell'intero fluido

$$U = \int u dm$$

Le forze esterne sono di due tipi:

- (1) Le pressioni esterne il cui lavoro $d\tau$ è stato in precedenza valutato
- (2) La gravità il cui lavoro $-dV$ è il differenziale di un certo potenziale V che ci rimane da valutare.

Se ne otterrà il valore, a meno di una costante, moltiplicando il peso del fluido per la distanza del suo centro di gravità dal piano delle xy supposto orizzontale; di conseguenza,

$$V = \int gz dm$$

Infine l'energia cinetica sensibile ha come espressione

$$W = \int \frac{dm}{2} \left(\frac{dx^2}{dt^2} + \frac{dy^2}{dt^2} + \frac{dz^2}{dt^2} \right)$$

87. Scriviamo le equazioni del moto del fluido.

Se il fluido fosse a riposo, avremmo, dalle equazioni fondamentali dell'Idrostatica,

$$\frac{dp}{dx} = \rho X \quad \frac{dp}{dy} = \rho Y \quad \frac{dp}{dz} = \rho Z$$

essendo Xdm, Ydm, Zdm le componenti secondo gli assi delle forze esterne agenti sull'elemento dm . Di conseguenza, le equazioni del moto saranno, dal principio di d'Alembert,

$$\begin{aligned} \frac{dp}{dx} &= \rho X - \rho \frac{d^2 x}{dt^2} \\ \frac{dp}{dy} &= \rho Y - \rho \frac{d^2 y}{dt^2} \\ \frac{dp}{dz} &= \rho Z - \rho \frac{d^2 z}{dt^2} \end{aligned}$$

o, sostituendo ρ con $\frac{1}{v}$ e notando che il fluido non è sottoposto all'azione della gravità, $X = Y = 0, Zdm = -gdm$,

$$\begin{aligned} v \frac{dp}{dx} &= -\frac{d^2 x}{dt^2} \\ v \frac{dp}{dy} &= -\frac{d^2 y}{dt^2} \\ v \frac{dp}{dz} &= -\frac{d^2 z}{dt^2} - g \end{aligned}$$

88. Per mezzo di queste equazioni trasformiamo l'espressione del lavoro $d\tau$ delle forze esterne.

Applichiamo la relazione nota

$$\int \alpha F d\omega = \int \frac{dF}{dx} d\tau$$

ponendo successivamente F uguale a $p\xi$, $p\eta$, $p\zeta$; otteniamo, sostituendo negli integrali tripli $d\tau$ con vdm

$$\int \alpha p \xi d\omega = \int \xi \frac{dp}{dx} vdm + \int p \frac{d\xi}{dx} vdm$$

$$\int \beta p \eta d\omega = \int \eta \frac{dp}{dy} vdm + \int p \frac{d\eta}{dy} vdm$$

$$\int \gamma p \zeta d\omega = \int \zeta \frac{dp}{dz} vdm + \int p \frac{d\zeta}{dz} vdm$$

e di conseguenza,

$$d\tau = - \int \left(\xi \frac{dp}{dx} + \eta \frac{dp}{dy} + \zeta \frac{dp}{dz} \right) vdm - \int \left(\frac{d\xi}{dx} + \frac{d\eta}{dy} + \frac{d\zeta}{dz} \right) p vdm$$

oppure

$$d\tau = - \int \left(\xi \frac{dp}{dx} + \eta \frac{dp}{dy} + \zeta \frac{dp}{dz} \right) vdm - \int p dvdm$$

poiché

$$\frac{d\xi}{dx} + \frac{d\eta}{dy} + \frac{d\zeta}{dz} = \frac{dv}{v}$$

Se ora sostituiamo le derivate parziali di p con i loro valori dedotti dalle equazioni del moto, avremo

$$(6.0.25) \quad d\tau = \int \left(\xi \frac{d^2\xi}{dt^2} + \eta \frac{d^2\eta}{dt^2} + \zeta \frac{d^2\zeta}{dt^2} \right) dm + \int g\zeta dm - \int p dvdm$$

89. Calcoliamo dU , dV , dW .

L'energia interna u dell'unità di massa è una funzione della pressione e del volume specifico; per un elemento di volume molto piccolo queste due quantità possono essere considerate come costanti, e di conseguenza possiamo scrivere, come nel caso di un fluido a riposo,

$$du = dq - A p dv$$

per la variazione dell'energia interna per unità di massa; avremo quindi, in calorie,

$$(6.0.26) \quad dU = \int du dm = \int dq dm - A \int p dv dm$$

La variazione di V è

$$dV = \int g dz dm$$

o, poiché abbiamo indicato con ζ l'accrescimento dell'ordinata z ,

$$(6.0.27) \quad dV = \int g\zeta dm$$

La variazione dell'energia cinetica vale

$$dW = \int dm \left(\frac{dx}{dt} \frac{d^2x}{dt^2} + \frac{dy}{dt} \frac{d^2y}{dt^2} + \frac{dz}{dt} \frac{d^2z}{dt^2} \right) dt$$

ma

$$\frac{dx}{dt} dt = \xi \quad \frac{dy}{dt} dt = \eta \quad \frac{dz}{dt} dt = \zeta$$

di conseguenza,

$$(6.0.28) \quad dW = \int dm \left(\xi \frac{d^2x}{dt^2} + \eta \frac{d^2y}{dt^2} + \zeta \frac{d^2z}{dt^2} \right)$$

90. Affinché il principio di conservazione dell'energia sia verificato, serve che la variazione dell'energia totale sia uguale a $d\tau + EdQ$.

La variazione dell'energia totale è, dalle espressioni 6.0.26, 6.0.27 e 6.0.28,

$$dW + dV + EdU = \int dm \left(\xi \frac{d^2x}{dt^2} + \eta \frac{d^2y}{dt^2} + \zeta \frac{d^2z}{dt^2} \right) + \int g\zeta dm + E \int dq dm - \int p dvdm$$

La somma $d\tau + EdQ$ dedotta dalle espressioni 6.0.24 e 6.0.25 è

$$d\tau + EdQ = \int \left(\xi \frac{d^2x}{dt^2} + \eta \frac{d^2y}{dt^2} + \zeta \frac{d^2z}{dt^2} \right) dm + \int g\zeta dm - \int p dvdm + E \int dq dm$$

I secondi membri delle due ultime uguaglianze sono identici, e quindi il principio della conservazione dell'energia è ancora soddisfatto.

IL PRINCIPIO DI CARNOT-CLAUSIUS

91. Principio di Carnot

Abbiamo visto al Capitolo III come Carnot dimostrò il teorema che il suo nome e che si enuncia così:

In una macchina perfetta, la potenza motrice del calore è indipendente dagli agenti utilizzati per realizzarla; la sua quantità è fissata dalla temperatura dei corpi tra i quali avviene in ultima analisi il trasporto del calorico.

Per Carnot, una macchina perfetta è una macchina per la quale il ciclo chiuso delle trasformazioni è reversibile, cioè è un ciclo di Carnot; la potenza motrice è il rendimento $\frac{\tau}{Q}$ di questo ciclo. Di conseguenza, l'enunciato di Carnot equivale al seguente che è già stato dimostrato (§ 42):

Il rendimento del ciclo di Carnot dipende solo dalle temperature delle isoterme.

La dimostrazione di Carnot si basa sui due postulati: l'impossibilità del moto perpetuo e la conservazione del calorico.

Essendo falso quest'ultimo postulato, la dimostrazione di Carnot deve essere rigettata.

Si poteva quindi, dopo che il principio dell'equivalenza fu correttamente stabilito, credere che il teorema stesso fosse definitivamente caduto. Il merito di Clausius fu quello di non lasciarsi bloccare da questo giudizio superficiale, ma invece di aver cercato e di essere riuscito a conciliare il principio di Meyer con quello di Carnot in quanto diversi fatti sembravano confermare.

Bastava modificare, come vedremo, poche cose alla dimostrazione di Sadi Carnot.

92. Riprendiamo quindi la dimostrazione del paragrafo 41. Supponiamo che, contrariamente alla proposizione precedente, si possa avere, per due macchine M e M' funzionanti tra gli stessi limiti di temperatura seguano due cicli di Carnot,

$$(7.0.29) \quad \frac{\tau'}{Q'} > \frac{\tau}{Q}$$

Associamo le due macchine in modo che M' funzioni nel senso diretto e M in quello inverso. Il lavoro di questa macchina complessa quando M e M' descrivono un ciclo completo è

$$m' \tau' - m \tau$$

essendo m e m' le masse del corpo che si trasforma in entrambe le macchine. La quantità di calore acquisita dalla sorgente calda vale

$$m' Q'_1 - m Q_1$$

e quello ceduto alla sorgente fredda,

$$m' Q'_2 - m Q_2$$

Possiamo scegliere le masse m e m' in modo che il calore ceduto alla sorgente calda sia nullo,

$$(7.0.30) \quad m' Q'_1 - m Q_1 = 0$$

allora da questa uguaglianza e dalla disuguaglianza 7.0.29 si ottiene

$$m' \tau' - m \tau > 0$$

cioè la macchina formata dall'accoppiamento tra M e M' produce un lavoro positivo.

93. Fin qui non abbiamo per nulla modificato la dimostrazione di Carnot. Continuiamola introducendo il principio di equivalenza.

Il corpo che si trasforma in M , assorbendo una quantità di calore Q_1 dalla sorgente calda, ma cedendone Q_2 alla sorgente fredda, ne riceve in realtà dall'esterno una quantità $Q_1 - Q_2$ per unità di massa. Il lavoro esterno corrispondente prodotto durante questa trasformazione è τ . Di conseguenza, dal principio di equivalenza,

$$Q_1 - Q_2 = A \tau$$

Avremo pure

$$Q'_1 - Q'_2 = A \tau'$$

Da queste due eguaglianze deduciamo, tenendo conto della relazione 7.0.30,

$$m' Q_2' - m Q_1 = -A (m' \tau' - m \tau)$$

Di conseguenza, dalla conclusione precedente, il calore ceduto alla sorgente fredda è negativo; in altri termini, la macchina assorbe calore dalla sorgente fredda.

Non ritornando quest'ultima allo stato iniziale, non possiamo dire, come nel paragrafo 41, che la produzione di lavoro positivo da parte della macchina considerata sia incompatibile con il principio dell'impossibilità del moto perpetuo.

Tutto ciò che possiamo dedurre dal risultato precedente, è che: se il principio di Carnot è falso, è *possibile produrre indefinitamente lavoro assorbendo calore da una sorgente fredda*.

94. Potremmo sviluppare in altro modo il ragionamento e saremmo portati ad una conclusione ancora poco accettabile come la precedente.

Supponiamo che m e m' siano tali che

$$m' \tau' - m \tau = 0$$

cioè che il lavoro della macchina risultante dall'accoppiamento di M e M' sia nullo. Allora da questa uguaglianza e dalla disuguaglianza 7.0.29 si deduce

$$m' Q_1' - m Q_1 < 0$$

D'altronde l'applicazione del principio di equivalenza dà, poiché il lavoro prodotto è nullo,

$$m' Q_1' - m Q_1 = m' Q_2' - m Q_2$$

La quantità di calore assorbita dalla corrente calda è quindi negativa e uguale in valore assoluto alla quantità ceduta alla sorgente fredda che è pure negativa; in altre parole, vi è una certa quantità di calore assorbita dalla sorgente fredda e una uguale quantità ceduta alla sorgente calda.

Arriviamo quindi a questa conclusione: se il principio di Carnot è falso, è possibile trasportare calore da un corpo freddo verso un corpo caldo senza spendere lavoro e senza alcuna modifica del corpo che si trasforma.

95. Principio di Clausius.

La negazione della possibilità di un trasporto di calore in queste condizioni costituisce il principio di Clausius: *È impossibile trasferire direttamente o indirettamente calore da un corpo freddo ad un corpo caldo a meno che non vi sia contemporaneamente consumo di lavoro o trasporto di calore da un corpo caldo ad uno freddo*.

Questo principio appare confermato da tutti i fatti sperimentali; se lo si ammette, risulta dalla dimostrazione precedente che non si può avere

$$\frac{\tau'}{Q_1'} > \frac{\tau}{Q_1}$$

Non si può avere inoltre

$$\frac{\tau'}{Q_1'} < \frac{\tau}{Q_1}$$

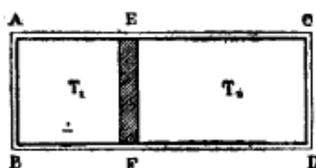
poiché se si riprende la dimostrazione considerando la macchina costituita dall'accoppiamento di M , operando nel senso diretto, e di M' , operando nel senso inverso, questa disuguaglianza porta ancora ad una conseguenza in contraddizione con il principio di Clausius. I rendimenti dei due cicli di Carnot considerati devono essere quindi uguali; ritroviamo il teorema di Carnot.

È il principio di Clausius che si assume oggi come secondo principio della Termodinamica. Essendo il teorema di Carnot una conseguenza quasi immediata di questo principio, Clausius, con una modestia che gli fa onore, gli dà il nome di *Principio di Carnot*, benché l'abbia enunciato senza conoscere i lavori di Sadi Carnot.

96. Le obiezioni di Hirn

L'enunciato originario di Clausius, sebbene identico, in fondo, a quello che abbiamo proposto, non era però così esplicito; Clausius disse: *Il calore non può passare da solo da un corpo freddo ad un corpo caldo*. Hirn cercò di mostrare che, in certi casi, questo principio cade in difetto. Esponiamo e confutiamo nello stesso tempo le obiezioni di Hirn.

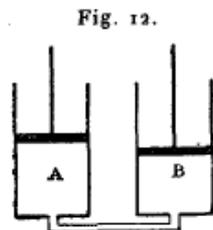
Fig. 11.



Consideriamo un cilindro $ABCD$ (fig. 11) contenente un pistone EF da una parte e dall'altra del quale si trovano due masse gassose a diverse temperature T_1 e T_2 . Supponiamo che il pistone e le pareti del cilindro oltre alla parete AB siano impermeabili al calore, e ammettiamo che la parete AB sia a contatto con un corpo a una temperatura T'_1 maggiore di T_1 , ma minore di T_2 . Questo corpo cede calore al gas racchiuso in $ABEF$; di conseguenza, questo gas subisce una dilatazione e spinge il pistone EF ; ne risulta una compressione adiabatica del gas racchiuso nel contenitore $EFCD$ impermeabile al calore, e, di conseguenza, un innalzamento di temperatura di questo gas. In tal modo del calore è stato trasportato da un corpo alla temperatura T'_1 ad un gas la cui temperatura T_2 è maggiore di T_1 .

Ma questo trasporto di calore non è in contraddizione con il principio di Clausius. Il calore è passato, in verità, dal corpo freddo al corpo caldo; *ma vi è stato nello stesso tempo un passaggio di calore dal corpo la cui temperatura è T'_1 al gas la cui temperatura è T_1 , cioè da un corpo caldo ad uno freddo*. È vero che Hirn suppose T'_1 infinitamente poco superiore a T_1 ; ma che la differenza $T'_1 - T_1$ sia infinitamente piccola o finita, essa esiste e, se è infinitamente piccola, lo scambio di calore, così come la dilatazione e compressione dei due gas, si fermerà allorché T_1 sarà diventato uguale a T'_1 , cioè al termine di un tempo infinitamente piccolo. La quantità di calore ceduta sarà dello stesso ordine di grandezza della differenza $T'_1 - T_1$.

97. Passiamo alla seconda obiezione di Hirn. Prendiamo due cilindri A e B della stessa sezione (fig. 12) nei quali si muovono due pistoni collegati in modo che uno si abbassi di una quantità pari all'innalzamento dell'altro. Questi due cilindri sono impermeabili al calore e sono collegati da un canale di comunicazione che lascia passare il calore.



Supponiamo il pistone del cilindro B nella parte bassa della sua corsa, e il cilindro A riempito d'aria a 0° e il tubo di comunicazione scaldato a 100° . Se solleviamo il pistone B , l'aria a 100° contenuta in questo tubo passa nel cilindro B ed è sostituita da una parte dell'aria fredda di A . Questa aria fredda si dilata e comprime l'aria contenuta nei due cilindri; la temperatura dell'aria di A diviene più grande di 0° , quella dell'aria di B maggiore di 100° . Se continuiamo a sollevare il pistone B , una nuova quantità d'aria a 100° penetra in B e nello stesso tempo una certa quantità di aria fredda di A si scalda a 100° nel canale di comunicazione; si produce una nuova compressione e la temperatura si innalza in entrambi i cilindri. Il calcolo mostra che, quando il pistone A è nella parte più bassa della sua corsa, la temperatura dell'aria in B è di 120° . Così, dice Hirn, si è potuto scaldare dell'aria fino a 120° con una sorgente a 100° senza che sia stato speso lavoro, poiché il pistone A si è abbassato di una quantità uguale a quella di cui si è innalzato B .

Ma questa obiezione è facile da confutare quanto la precedente. Vi è ancora passaggio di calore da un corpo caldo a uno freddo: dalla sorgente che mantiene il tubo di comunicazione a 100° al gas freddo che fluisce da A . Una parte di questo calore serve a scaldare questo gas; un'altra è impiegata ad innalzare la temperatura del gas già passato in B . Così vi è simultaneamente trasporto di calore da un corpo caldo ad uno freddo e trasporto di calore da un corpo freddo a uno caldo, e ciò non contraddice il principio di Clausius.

98. Se si facesse l'esperienza inversa, cioè se si facesse passare l'aria a 120° del cilindro B nel cilindro A attraverso il tubo di comunicazione mantenuto a 100° , si troverà che, quando il pistone B è nella parte bassa della sua corsa, la temperatura del gas è ritornata a 0° . Sembra ancora che il calore sia passato da un corpo freddo ad uno caldo: del gas la cui temperatura finale è 0° alla sorgente la cui temperatura è di 100° . In realtà, vi è stato nello stesso tempo passaggio di calore del gas a 120° del cilindro B alla sorgente, cioè da un corpo caldo a un corpo freddo.

Le obiezioni di Hirn non resistono quindi alla critica. Non poteva essere altrimenti.

Hirn avrebbe potuto, con nuove esperienze, mostrare che le leggi alle quali soddisfano i gas non sono quelle che sono generalmente ammesse, poteva pure respingere il principio di Clausius, ma non ha operato in questo modo; ha, senza fare alcuna nuova esperienza, riflettere sui gas perfetti applicando loro le leggi classiche di Mariotte e di Gay-Lussac, così come le leggi di Regnault sulla costanza dei calori specifici. Ora, vedremo che queste leggi portano come conseguenza il principio di Carnot. Era quindi illusorio cercare la confutazione di questo principio.

99. Enunciato al riparo delle precedenti obiezioni.

Immaginiamo un sistema sottratto da tutte le azioni esterne e composto di n corpi, A_1, A_2, \dots, A_n , il cui stato dipende solo da due variabili indipendenti, la temperatura T e il volume specifico v . Supponiamo che la temperatura T_1 del corpo A_1 sia maggiore della temperatura T_2 di A_2 e facciamo subire al sistema una trasformazione che lo porti allo stato seguente: tutti i corpi del sistema, tranne A_1 e A_2 , sono nel loro stato iniziale; i volumi specifici di A_1 e A_2 hanno lo stesso valore che avevano prima della trasformazione. In queste condizioni, è impossibile che A_1 si sia scaldato e che A_2 si sia raffreddato. Tale deve essere l'enunciato del principio di Clausius per essere al riparo di tutte le obiezioni.

Questo enunciato richiede tre restrizioni: 1° il sistema è isolato, cioè non assorbe né cede calore verso l'esterno, non compie alcun lavoro esterno positivo o negativo; 2° tutti i corpi del sistema, salvo due, ritornano al loro stato iniziale, cioè descrivono cicli chiusi; 3° gli altri due corpi riprendono il loro volume specifico iniziale.

In effetti, senza questa restrizione, possiamo comprimere adiabaticamente il corpo A_1 ed espandere adiabaticamente il corpo A_2 ; utilizzando il lavoro risultante da questa espansione nella compressione di A_1 , il sistema non riceve alcun lavoro dall'esterno; non riceve più calore, poiché la compressione e l'espansione sono adiabatiche; le prime due restrizioni sono quindi soddisfatte. Tuttavia, il corpo più caldo A_1 si è scaldato a causa della compressione, il corpo più freddo A_2 si è raffreddato a causa dell'espansione. Il principio di Clausius potrebbe quindi trovarsi in difetto in qualche caso se si trascurasse la terza restrizione.

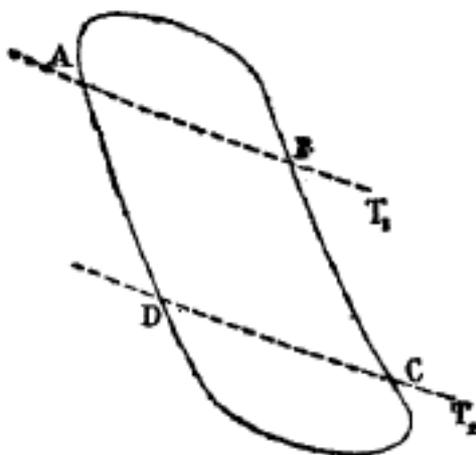
100. La necessità della prima restrizione non presenta alcun dubbio. Tuttavia, mostriamo, precisando le condizioni necessarie, che è possibile far passare calore da un corpo freddo ad uno caldo fornendo del lavoro al sistema.

Consideriamo una macchina termica; siano p e v le variabili che definiscono lo stato del corpo C che si trasforma e del quale supponiamo la massa uguale a 1^{kg} . Quando questo corpo descrive un ciclo chiuso, il lavoro esterno prodotto è $\tau = \int p dv$, essendo l'integrale calcolato lungo la curva che rappresenta la trasformazione; questo lavoro è positivo se il punto rappresentativo si muove su questa curva nel verso orario; è negativo quando la curva è percorsa nel verso antiorario. Secondo il principio di equivalenza, questo lavoro è uguale al prodotto di E per la quantità di calore fornito al corpo. Se quindi chiamiamo Q_1 la quantità di calore fornito a C dalla sorgente calda della macchina termica, Q_2 la quantità che questo corpo cede alla sorgente fredda, abbiamo

$$(7.0.31) \quad Q_1 - Q_2 = A\tau$$

Quando il ciclo di C è compreso tra le isoterme corrispondenti alle temperature T_1 e T_2 delle sorgenti calde e fredde, la temperatura di C è sempre inferiore a T_1 ; questo corpo non può quindi cedere calore alla sorgente calda, può solo prenderne; di conseguenza, Q_1 è necessariamente positivo, qualunque sia il verso nel quale è descritto il ciclo. Per ragioni analoghe, Q_2 è positivo. Non si può quindi, in queste condizioni, assorbire calore dalla sorgente fredda per portarlo alla superficie calda, anche quando, essendo il ciclo descritto nel verso antiorario, si fornisce lavoro al sistema.

Fig. 13.



Ma supponiamo la curva rappresentativa delle trasformazioni del corpo C formata da due adiabatiche AD e BC (fig. 13) collegate da archi di curva qualsiasi comprendenti tra le loro le isoterme T_1 e T_2 corrispondenti alle sorgenti calda e fredda. Quando il ciclo è descritto nel verso retrogrado, la quantità di calore che il corpo cede durante la trasformazione BA può essere supposta ceduta alla sorgente calda, poiché questa è a una temperatura inferiore al corpo; di conseguenza, la quantità di calore Q_1 assorbita dalla sorgente calda è allora negativa. La quantità di calore assorbita dal corpo durante la trasformazione DC può essere supposto assorbito

dalla sorgente fredda, la cui temperatura T_2 è superiore a quella del corpo; di conseguenza, Q_2 è negativo. In queste condizioni, del calore è preso dalla sorgente fredda e trasportato alla sorgente calda. D'altronde, poiché τ è negativo, la relazione 7.0.31 mostra che Q_1 è maggiore, in valore assoluto, di Q_2 ; la quantità di calore trasportata alla sorgente calda è quindi maggiore di quella che è presa alla sorgente fredda.

101. Altro enunciato del secondo principio della Termodinamica.

Si enuncia a volte questo principio nella forma frequente: *È impossibile far funzionare una macchina termica con una sola sorgente di calore.*

Di questo enunciato e della conclusione della § 93 risulta che il rendimento $\frac{\tau}{Q_1}$ di un ciclo di Carnot non può essere maggiore del coefficiente $\frac{\tau}{Q_1}$ di un ciclo dello stesso genere funzionante tra gli stessi limiti di temperatura. Il coefficiente $\frac{\tau}{Q_1}$ del secondo ciclo, che è pure un ciclo di Carnot, non può, per le stesse ragioni, essere maggiore di $\frac{\tau'}{Q_1}$. Questi due coefficienti sono quindi uguali; di conseguenza, il teorema di Carnot è una conseguenza di questo enunciato. È evidente che, inversamente, se il teorema di Carnot è vero, l'enunciato precedente lo è pure; queste due proposizioni sono quindi equivalenti.

Ma il teorema di Carnot è una conseguenza anche dell'enunciato di Clausius e, inversamente, il principio di Clausius si deduce dal teorema di Carnot. Ne segue che, l'enunciato di Clausius deve essere equivalente all'enunciato precedente; è pertanto indifferente prendere l'uno o l'altro di questi enunciati come secondo principio della Termodinamica.

102. Si può d'altra parte, in un altro modo, mostrare l'equivalenza di questi due enunciati.

Mostriamo prima che, se il principio di Clausius fosse falso, si potrebbe far funzionare una macchina con una sola sorgente.

Siano A e B le due sorgenti della macchina termica, le cui temperature sono T_1 e T_2 . Se facciamo funzionare questa macchina nel senso diretto, otterremo un lavoro τ assorbendo una quantità di calore Q_1 dalla sorgente calda A e cedendone una quantità Q_2 alla sorgente fredda B . Ma, se il principio di Clausius non si applicasse ai corpi A e B , potremmo dopo assorbire una quantità di calore Q_1 dalla sorgente fredda e cederlo alla sorgente calda senza spendere lavoro. Di conseguenza, in seguito a queste due operazioni, la sorgente calda riprenderà il suo stato iniziale e avremo ottenuto un lavoro τ assorbendo una quantità di calore $Q_1 - Q_2$ dalla sorgente fredda.

103. Inversamente, se fosse possibile produrre lavoro con una sola sorgente di calore, si potrebbe trasferire calore da un corpo freddo ad uno caldo senza spendere lavoro.

Infatti, il lavoro τ prodotto assorbendo una quantità di calore Q da una sorgente la cui temperatura è T_2 può essere trasformato in forza viva e questa forza viva trasformata in calore per attrito. Siccome nulla impedisce di sopporre la temperatura T_1 dei corpi che si fanno attrito maggiore di T_2 , avremo trasporto di calore da un corpo freddo ad uno caldo senza dispendio di lavoro.

Il ragionamento seguente porta allo stesso risultato: sia ancora τ il lavoro prodotto da una macchina M assorbendo una quantità di calore Q da una sorgente la cui temperatura è T_2 . Associamo a questa un'altra sorgente ad una temperatura superiore T_1 e facciamo funzionare, nel senso retrogrado, una macchina termica M' tra queste due sorgenti; potremo ottenere un lavoro $-\tau$ assorbendo una quantità di calore $-Q_1$ dalla sorgente la cui temperatura è T_2 . L'insieme delle due macchine M e M' produrrà un lavoro nullo assorbendo una quantità di calore positiva $Q + Q_2$ dalla sorgente la cui temperatura è T_2 e cedendo una quantità positiva Q_1 (che deve essere evidentemente uguale a $Q + Q_2$) alla sorgente la cui temperatura è T_1 . Avremo pertanto trasferito calore dalla sorgente fredda alla calda senza spendere lavoro.

Così, uno degli enunciati delle sezioni §95 e 101 non può essere in errore senza che lo sia pure l'altro; di conseguenza, questi due enunciati sono del tutto equivalenti.

104. Nell'enunciato della sezione §101, non si fa menzione della temperatura della sorgente che fornisce il calore: si può supporre che questa abbia un valore qualsiasi. Dimostriamo infatti che, se questo enunciato è vero quando il calore è assorbito da una sorgente B a temperatura T_2 , lo è ancora quando l'assorbimento del calore è fatto da una sorgente A a temperatura T_1 .

La dimostrazione può evidentemente mostrare che, se fosse possibile produrre lavoro con la sola sorgente A , sarebbe ugualmente possibile produrne con la sorgente B , indipendentemente dalla temperatura della sorgente.

Supponiamo dapprima $T_2 > T_1$. Con la sorgente A potremmo, secondo la nostra ipotesi, produrre un lavoro τ assorbendo una quantità di calore Q_1 da questa sorgente. Ma possiamo far funzionare una macchina nel verso diretto tra le sorgenti B ed A , in modo da produrre un lavoro τ' assorbendo una quantità di calore Q_2 dalla sorgente calda B e cedendo una quantità di calore Q_1 alla sorgente fredda A . L'insieme di queste due operazioni darà un lavoro positivo $\tau + \tau'$; una quantità di calore Q_2 sarà assorbita dalla sorgente B ; quanto alla sorgente A , essa riprenderà il suo stato iniziale. Avremo quindi prodotto lavoro assorbendo calore unicamente dalla sorgente B .

Ammettiamo ora che si abbia $T_2 < T_1$. In una prima operazione, potremo ancora produrre un lavoro τ assorbendo una quantità di calore Q_1 dalla sorgente A . Prendiamo questa sorgente come sorgente calda di una macchina termica di cui B sarà la sorgente fredda. Se il ciclo di questa macchina è chiuso, come in quello considerato nella §100, con due adiabatiche riunite da curve qualsiasi comprendenti le isoterme T_1 e T_2 , è possibile, fornendo un lavoro τ' a questa macchina, assorbire una quantità di calore Q_2 dalla sorgente fredda e cederne una quantità Q_1 alla sorgente calda. Di conseguenza, al termine di queste due operazioni, questa sorgente calda A ritornerà al suo stato iniziale, e sarà prodotto un lavoro $\tau - \tau'$. Ora questo lavoro è positivo; infatti, dal principio di equivalenza,

$$Q_1 = A\tau \quad Q_2 - Q_1 = -A\tau'$$

di conseguenza,

$$Q_2 = A(\tau - \tau')$$

siccome il calore Q_2 fornito al corpo che si trasforma è positivo, anche il lavoro $\tau - \tau'$ deve esserlo. Avremo quindi ancora produzione di un lavoro positivo assorbendo calore dalla sorgente B .

105. Possiamo allo stesso modo dimostrare che se il principio di Clausius, enunciato nella forma della §99, è vero quando i due corpi considerati A' e B' sono a temperature T'_1 e T'_2 , lo è anche per due altri corpi A e B a temperature qualsiasi T_1 e T_2 .

In base a quanto detto alla § 102, se il principio di Clausius non si applicasse ai corpi A e B , sarebbe possibile produrre lavoro assorbendo calore da uno solo di essi. Ma, secondo il paragrafo precedente, questa produzione di lavoro potrebbe ugualmente avvenire assorbendo calore da una parte qualsiasi dei corpi A' e B' , da B' per esempio, di cui supporremo che si trovi ad una temperatura inferiore a quella di A' . Trasformando questo lavoro in calore per attrito, potremo scaldare il corpo A' , e avremo trasporto di calore da un corpo B' a un corpo più caldo A' senza consumo di lavoro. Di conseguenza, se il principio di Clausius è falso per i corpi A e B , lo è anche per i corpi A' e B' posti a temperature qualsiasi. È quindi dimostrato che, se questo principio è vero per due corpi a temperature stabilite, non può essere in errore per corpi a diverse temperature.

Una conseguenza importante di questa dimostrazione è che il principio di Clausius non potrà essere falso, nel caso di temperature molto elevate, così come per temperature ordinarie. Poiché in quest'ultimo caso questo principio è sempre stato verificato, possiamo applicarlo ai corpi le cui temperature sono molto elevate (o molto basse).

Abbiamo in precedenza visto, alla §15, che se due corpi sono in equilibrio di temperatura con un terzo, sono in equilibrio tra loro. questo fatto sperimentale è un caso particolare del principio di Clausius.

Infatti, si vede dapprima che è un caso limite del seguente enunciato più generale: *Se il corpo A può cedere calore al corpo B in modo tale che la sua temperatura debba essere considerata più elevata, e se il corpo B può cedere calore al corpo C di modo che*

$$\text{temp. } A > \text{temp. } B \quad \text{temp. } B > \text{temp. } C$$

non può succedere che il corpo C possa cedere calore ad A , ciò che presupporrebbe

$$\text{temp. } A < \text{temp. } C$$

E, in effetti, B potrebbe cedere calore a C , che lo cedrebbe poi ad A , di modo che, infine, il corpo freddo B avrebbe ceduto calore al corpo caldo A , contrariamente al principio di Clausius.

ALCUNE CONSEGUENZE DEL PRINCIPIO DI CARNOT. ENTROPIA. - FUNZIONI CARATTERISTICHE

106. Segni delle quantità di calore messe in gioco in una macchina termica.

Abbiamo ammesso fin qui che quando una macchina termica funziona nel senso diretto, cioè producendo un lavoro positivo τ , la quantità di calore Q_1 presa dalla sorgente calda e la quantità Q_2 ceduta alla sorgente fredda sono positivi. Non è evidente, ma il principio di Clausius permette di dimostrarlo.

Dal principio di equivalenza, abbiamo

$$Q_1 - Q_2 = A\tau$$

Poiché τ è positivo, la differenza $Q_1 - Q_2$ è positiva. Se quindi Q_2 è positivo, Q_1 lo è pure. Basta, quindi, dimostrare che Q_2 non può essere negativo.

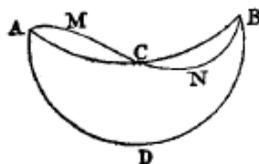
Ammettiamo che Q_2 sia negativo e sia $-Q'_2$ il suo valore. Allora, per produrre il lavoro τ , la macchina fa un assorbimento di calore dalle due sorgenti: essa assorbe Q_1 dalla sorgente calda, Q'_2 dalla sorgente fredda. Ora, possiamo far passare una quantità di calore Q'_2 dalla sorgente calda alla sorgente fredda senza produrre né spendere lavoro e riportare così la sorgente fredda al suo stato iniziale. Dall'insieme delle due operazioni, produrremo un lavoro positivo τ assorbendo una quantità di calore $Q_1 + Q'_2$ unicamente alla sorgente calda. Essendo questa conseguenza contraria al principio di Clausius, Q_2 non può essere negativo.

107. Alcune proprietà delle isoterme e delle adiabatichè.

Questo stesso principio permette di dimostrare alcune proprietà delle linee isoterme e delle linee adiabatichè.

1° Una isoterma e una adiabatichè non possono incontrarsi in due punti.

Fig. 14.

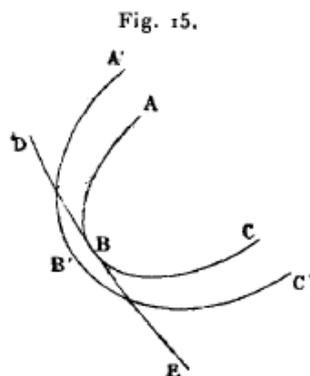


Siano ACB e ADB (fig. 14) una isoterma e una adiabatichè che si intersecano nei punti A e B . Se un corpo descrive il ciclo chiuso $ACDB$ nel verso indicato dalle lettere, produce un lavoro positivo τ assorbendo una quantità di calore positiva Q_1 . Questa quantità Q_1 è uguale all'integrale $\int dQ$ calcolato solo lungo l'isoterma, poiché per ogni elemento dell'adiabatichè dQ è nullo. Se per ogni elemento dell'isoterma dQ è positivo, possiamo considerare il calore ricevuto dal corpo che si trasforma come fornito da un corpo ad una temperatura più elevata dell'isoterma; avremo quindi produzione di lavoro assorbendo calore da una sola sorgente, ciò che contraddice il principio di Clausius.

Arriveremmo alla stessa conclusione se supponessimo che dQ non ha lo stesso segno per tutti gli elementi dell'isoterma. Ammettiamo, per esempio, che dQ sia negativo da A a C e positivo da C a B . Congiungiamo il punto C ai punti A e B con archi di curva che differiscono poco dall'isoterma, ma posti l'uno sotto, l'altro sopra questa linea. Per l'uno di questi archi, la temperatura è inferiore a quella dell'isoterma; per l'altro, è superiore; supponiamo che a un arco posto al di sopra dell'isoterma corrisponda una temperatura più elevata, e siano AMC e CNB gli archi che uniscono C ad A e a B . Se il corpo che si trasforma descrive il ciclo $AMCNBD$, il lavoro prodotto sarà uguale a τ , a meno di infinitesimi; d'altra parte, il corpo cederà calore lungo l'arco AMC e ne assorbirà lungo l'arco CNB , poiché, essendo questi archi infinitamente vicini all'isoterma, le quantità dQ che si riferiscono ad elementi corrispondenti possono differire solo di infinitesimi e hanno di conseguenza lo stesso segno. Ora, il calore ceduto lungo AMC può essere assorbito da una sorgente la cui temperatura è quella dell'isoterma, essendo inferiore a quella del corpo che si trasforma secondo AMC ; l'assorbimento di calore risultante dalla trasformazione CNB può avvenire anche dalla stessa sorgente, poiché il corpo è allora ad una temperatura inferiore a quella di questa sorgente. Avremo quindi ancora produzione di lavoro con una sola sorgente.

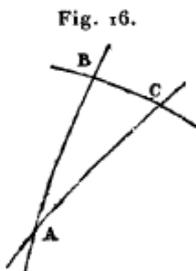
Così, qualunque sia il segno di dQ , una adiabatica e una isoterma non possono incontrarsi in due punti.

108. 2° Una adiabatica e una isoterma non possono intersecarsi.



Infatti, se l'adiabatica DE fosse tangente all'isoterma ABC , una isoterma infinitamente vicina $A'B'C'$ intersecherebbe l'adiabatica in due punti.

109. 3° Due adiabatichè non possono intersecarsi.



Se noi consideriamo il ciclo formato dalle due adiabatichè AB e AC (fig. 16), che si intersecano nel punto A , e tramite l'isoterma BC , arriveremo, ripetendo il ragionamento della §107, ad una conseguenza in contraddizione con il principio di Clausius.

110. 4° Lungo un'adiabatica la temperatura varia sempre nello stesso verso.

Se avvenisse diversamente in due punti dell'adiabatica, la temperatura potrebbe avere lo stesso valore e, di conseguenza, una stessa isoterma taglierebbe l'adiabatica in due punti.

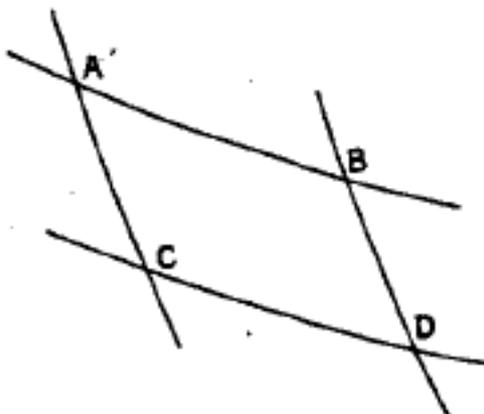
111. 5° Lungo una isoterma la quantità di calore dQ fornito al corpo e corrispondente a un elemento di questa linea ha sempre lo stesso segno.

Infatti, la quantità dQ non può cambiare segno se non passando per il valore nullo; al punto corrispondente a $dQ = 0$, l'isoterma considerata sarà tangente ad una adiabatica, condizione che non si può verificare.

112. Ciclo di Carnot.

Da queste proprietà deriva che, se tracciamo due isoterme e due adiabatichè, possiamo avere solo quattro punti di intersezione. Dobbiamo quindi rappresentare un ciclo di Carnot con un quadrilatero curvilineo $ABCD$ (fig. 17).

Fig. 17.



Tuttavia facciamo un'ulteriore ipotesi: ammettiamo implicitamente che due isoterme non possano incontrarsi. In generale, questa ipotesi è esatta; ma, per certi corpi che, come l'acqua, presentano un massimo di densità a valori determinati di p e v possono corrispondere due valori della temperatura; le due isoterme relative a queste temperature pertanto si intersecano. Ma questo è un caso eccezionale; così lo lasceremo da parte. D'altra parte non costituisce una difficoltà, poiché prendendo v e T come variabili indipendenti, invece di p e v , avremo quattro punti di incontro.

113. Consideriamo un corpo il cui punto rappresentativo descrive un ciclo di Carnot. Lungo l'isoterma AB , assorbe una quantità di calore Q_1 uguale al valore dell'integrale $\int_A^B dQ$; lungo l'isoterma DC , questo corpo cede una quantità di calore Q_2 il cui valore è $-\int_D^C dQ$ o $\int_C^D dQ$, essendo l'elemento dQ di questi integrali

$$dQ = C \frac{dT}{dv} dv + \frac{dT}{dp} dp$$

Mostriamo che Q_1 e Q_2 sono positivi.

Essendo il ciclo descritto nel senso diretto, il lavoro prodotto τ è positivo; poiché si ha

$$A\tau = Q_1 - Q_2$$

la differenza $Q_1 - Q_2$ è positiva e non si può avere

$$Q_1 < 0 \quad e \quad Q_2 > 0$$

È ugualmente impossibile che Q_1 e Q_2 siano negativi, cioè che il calore sia ceduto dal corpo lungo AB e assorbito lungo CD . Infatti, il calore Q_1 ceduto lungo AB potrebbe essere assorbito da una sorgente la cui temperatura T sarebbe compresa tra T_1 e T_2 . Questa stessa sorgente potrebbe fornire la quantità di calore Q_2 che il corpo assorbe lungo CD . Avremmo pertanto una macchina termica funzionante con una sola sorgente.

Ci resta solo da mostrare che non si può avere $Q_1 > 0$ e $Q_2 < 0$. In questo caso, il corpo assorbirebbe quantità di calore positive lungo AB e lungo CD . Queste quantità di calore potrebbero essere fornite da una sorgente la cui temperatura T sarebbe superiore a T_1 ; avremmo quindi ancora produzione di lavoro con una sola sorgente.

Così quando il ciclo di Carnot è descritto nel senso diretto, τ , Q_1 e Q_2 sono quantità positive. Se lo descriviamo nel verso contrario, τ sarà negativo; la quantità di calore Q_1 assorbita lungo BA e la quantità Q_2 ceduta lungo DC saranno pure negative. Abbiamo altresì mostrato (§39) che è possibile considerare la quantità Q_1 come ceduta alla sorgente a temperatura T_1 e la quantità Q_2 come assorbita dalla sorgente la cui temperatura è T_2 .

114. Il rendimento di un ciclo di Carnot dipende solo dalle temperature delle isoterme.

Ritorniamo sulla dimostrazione del teorema di Carnot, cercando di liberarci da una obiezione più speciosa veramente grave. In questa dimostrazione, si suppone che le temperature T_1 e T_2 delle due isoterme sono le stesse delle due sorgenti; ora, lo scambio di calore non può avvenire se non tra due corpi che si trovano a temperature differenti.

Un ciclo di Carnot è interamente determinato quando si conoscono le adiabatiche e le isoterme che lo formano. Quando la relazione fondamentale del corpo che si trasforma è assegnata, le isoterme sono determinate dalle loro temperature T_1 e T_2 , le adiabatiche dai valori corrispondenti di una qualunque delle variabili indipendenti, ad esempio i valori v_1 e v_2 del volume specifico. Il rendimento di un ciclo di Carnot è quindi una funzione

di queste quattro quantità T_1, T_2, v_1, v_2 e del corpo C che si trasforma, poiché dalla natura di questo corpo dipende la forma della relazione fondamentale. Poniamo quindi

$$\frac{\tau}{Q_1} = f(T_1, T_2, v_1, v_2, C)$$

Questa funzione f è una funzione continua delle quantità T_1, T_2, v_1, v_2 poiché, se le si fa variare in modo continuo, il ciclo si deforma allo stesso modo e i valori di τ e Q sono continui. Dimostriamo che esso dipende solo dalle temperature delle isoterme.

115. Consideriamo due corpi C e C' che si trasformano tra le stesse sorgenti di calore descrivendo cicli K e K' , il primo nel senso diretto, il secondo nel senso inverso. Affinché ciò sia possibile, è necessario che le temperature soddisfino a certe ineguaglianze: siano T_1 e T_2 le temperature delle due sorgenti calda e fredda, T'_1 e T'_2 quelle delle isoterme del primo ciclo, T''_1, T''_2 quelle delle isoterme del secondo ciclo; si deve avere

$$T''_1 > T_1 > T'_1 > T'_2 > T_2 > T''_2$$

Chiamiamo con τ il lavoro prodotto dal primo corpo, Q_1 la quantità di calore che assorbe dalla sorgente calda, Q_2 quella che cede alla sorgente fredda, e indichiamo con $-\tau, -Q'_1, -Q'_2$ i valori delle stesse quantità che corrispondono al secondo ciclo. Dimostriamo che si ha

$$\frac{\tau}{Q_1} \leq \frac{\tau}{Q'_1}$$

Prendiamo una macchina funzionante nel verso diretto secondo il ciclo K e gli associamo una macchina M' funzionante nel senso inverso, secondo il ciclo K' . Se m e m' sono le masse dei corpi C e C' che si trasformano in queste macchine, avremo per il calore assorbito dalla sorgente calda nel loro insieme

$$mQ_1 - m'Q'_1$$

Essendo le quantità Q_1 e Q'_1 positive (§ 106), possiamo prendere per m e m' valori tali che questa quantità sia nulla. Ma allora il lavoro prodotto dalle due macchine $m\tau - m'\tau'$ non può essere positivo, poiché avremmo produzione di lavoro con una sola sorgente di calore; serve quindi

$$m\tau - m'\tau' \leq 0$$

o, sostituendo m e m' con le quantità $\frac{1}{Q_1}$ e $\frac{1}{Q'_1}$ che gli sono proporzionali in base all'ipotesi che abbiamo fatto,

$$\frac{\tau}{Q_1} - \frac{\tau'}{Q'_1} \leq 0$$

Il coefficiente di un ciclo descritto nel senso diretto è quindi al più uguale a quello di un ciclo nel senso inverso.

116. Consideriamo ora due cicli di Carnot K e K' definiti dalle quantità T'_1, T'_2, v'_1, v'_2 per il primo, $T''_1, T''_2, v''_1, v''_2$ per il secondo. Facciamo descrivere al corpo C il primo ciclo nel senso diretto e al corpo C' il ciclo K' nel senso inverso tra due stesse sorgenti di calore le cui temperature sono T_1 e T_2 . Affinché ciò sia possibile dobbiamo avere, come già detto

$$T'_1 < T_1 \quad T'_2 > T_2 \quad T'_1 > T_1 \quad T'_2 < T_2$$

e se queste condizioni vengono realizzate avremo, per quanto detto nel precedente paragrafo,

$$(8.0.32) \quad f(T'_1, T'_2, v'_1, v'_2, C) \leq f(T''_1, T''_2, v''_1, v''_2, C')$$

Se supponiamo che le temperature delle isoterme e delle sorgenti soddisfino alle disequaglianze

$$T'_1 > T_1 \quad T'_2 < T_2 \quad T''_1 < T_1 \quad T''_2 > T_2$$

possiamo descrivere il ciclo K nel senso inverso e il ciclo K' nel senso diretto: di conseguenza abbiamo

$$(8.0.33) \quad f(T'_1, T'_2, v'_1, v'_2, C) \geq f(T''_1, T''_2, v''_1, v''_2, C')$$

La funzione f è continua, e quindi possiamo far tendere T'_1 e T''_1 verso T_1 e T'_2 e T''_2 verso T_2 senza che i segni delle disequaglianze 8.0.32 e 8.0.33 cambino; avremo quindi, al limite,

$$\begin{aligned} f(T_1, T_2, v'_1, v'_2, C) &\leq f(T_1, T_2, v''_1, v''_2, C') \\ f(T_1, T_2, v'_1, v'_2, C) &\geq f(T_1, T_2, v''_1, v''_2, C') \end{aligned}$$

disequaglianze che non possono essere contemporaneamente verificate a meno che si abbia

$$f(T_1, T_2, v'_1, v'_2, C) = f(T''_1, T''_2, v''_1, v''_2, C')$$

Il valore della funzione f non deve quindi dipendere dai valori di v_1 e di v_2 né dalla natura del corpo C ; in una parola, la funzione di Carnot dipende solo dalle temperature T_1 e T_2 delle isoterme. Abbiamo visto che Carnot era giunto a questa conclusione pur basandosi su nozioni inesatte.

117. Il rendimento di un ciclo qualunque è al più uguale a quello di un ciclo di Carnot.

Siano K un ciclo qualsiasi e K' un ciclo di Carnot funzionante tra le stesse sorgenti. Possiamo descrivere il ciclo K' nel senso inverso; basta per questo che le temperature T'_1 e T'_2 delle isoterme del ciclo comprendano tra di esse le temperature T_1 e T_2 delle sorgenti. Dalla §115, il rendimento $\frac{\tau}{Q_1}$ del ciclo K è al più uguale al coefficiente $\frac{\tau'}{Q_1}$ del ciclo K' . Quest'ultimo è uguale alla funzione di Carnot relativa a questo ciclo, funzione che possiamo scrivere $f(T'_1, T'_2)$ poiché dipende solo da T'_1 e T'_2 ; abbiamo quindi

$$\frac{\tau}{Q_1} \leq f(T'_1, T'_2)$$

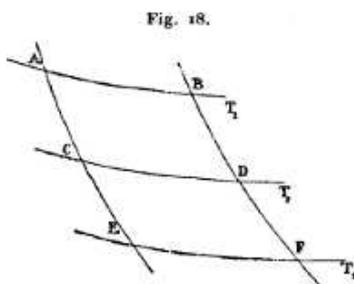
Ma possiamo considerare le temperature delle isoterme come infinitamente poco differenti da quelle delle sorgenti; essendo la funzione f continua, avremo al limite

$$\frac{\tau}{Q_1} \leq f(T_1, T_2)$$

Il rendimento di un ciclo qualsiasi è quindi al più uguale a quello di un ciclo di Carnot le cui temperature delle isoterme sono quelle delle sorgenti.

118. Espressione della funzione di Carnot.

Abbiamo visto (§ 43) che l'ipotesi della conservazione del calorico condusse a considerare la funzione di Carnot come la differenza $f(T_1) - f(T_2)$ di due funzioni in una sola variabile, e abbiamo detto che questa conseguenza era inesatta. Mostriamolo e cerchiamo il valore di questa funzione.



Consideriamo tre isoterme AB, CD, EF (fig. 18) corrispondenti alle temperature T_1, T_2, T_3 e che si intersecano con due adiabatice AE e BF . Siano

$$Q_1 = \int_A^B dQ \quad Q_2 = \int_C^D dQ \quad Q_3 = \int_E^F dQ$$

le quantità di calore che bisogna fornire al corpo che si trasforma quando il suo punto rappresentativo descrive gli archi AB, CD, EF di queste isoterme. Per il ciclo di Carnot, abbiamo

$$\frac{\tau}{Q_1} = f(T_1, T_2)$$

e, dal principio di equivalenza,

$$Q_1 - Q_2 = A\tau$$

Da queste due uguaglianze otteniamo

$$\frac{Q_2}{Q_1} = 1 - A \frac{\tau}{Q_1} = 1 - Af(T_1, T_2)$$

Possiamo quindi scrivere

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \varphi(T_1, T_2)$$

Per i due cicli $CDFE$ e $ABFE$, avremo pure

$$\begin{aligned} \frac{Q_2}{Q_3} &= \varphi(T_2, T_3) \\ \frac{Q_1}{Q_3} &= \varphi(T_1, T_3) \end{aligned}$$

Queste tre ultime uguaglianze danno

$$\varphi(T_1, T_2) = \frac{\varphi(T_1, T_3)}{\varphi(T_2, T_3)}$$

o, pensando a T_3 come una costante,

$$\varphi(T_1, T_2) = \frac{\varphi(T_1)}{\varphi(T_2)}$$

Abbiamo quindi, dal valore di φ ,

$$1 - Af(T_1, T_2) = \frac{1}{\varphi(T_1, T_2)} = \frac{\varphi(T_2)}{\varphi(T_1)}$$

e traiamo da questa relazione

$$Af(T_1, T_2) = \frac{\varphi(T_1) - \varphi(T_2)}{\varphi(T_1)}$$

119. Definizione della temperatura assoluta.

Ma $f(T_1, T_2)$ è positivo, poiché il suo valore è $\frac{\tau}{Q_1}$ e i due termini τ e Q_1 di questo rapporto sono positivi o negativi allo stesso tempo. Di conseguenza, $\varphi(T_1) - \varphi(T_2)$ è positivo; in altre parole, $\varphi(T)$ è una funzione crescente con T . Ora, abbiamo evidenziato (§ 17) che la temperatura di un corpo è ben definita, sia per la misura t per mezzo di un termometro qualunque, sia per il valore di una funzione $\theta(t)$ di questa temperatura soggetta solo alla condizione di essere crescente assieme a t . Possiamo quindi valutare le temperature dai valori della funzione $\varphi(T)$. Questa sarà la funzione $\varphi(T)$ così definita che chiameremo *temperatura assoluta*. È la definizione che abbiamo annunciato (§17) e che non contiene più nulla di arbitrario. Indicheremo ormai questa temperatura assoluta con T , poiché la definizione di T era rimasta finora arbitraria. Vedremo (§141) come la temperatura assoluta così definita può essere determinata sperimentalmente. Avremo allora

$$Af(T_1, T_2) = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

e di conseguenza

$$f(T_1, T_2) = E \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

tale è l'espressione rigorosa della funzione di Carnot. Ne risulta per il valore del rendimento di un ciclo di Carnot

$$\frac{\tau}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

Se portiamo questo valore della funzione di Carnot nella relazione

$$Q_1 - Q_2 = A\tau$$

fornita dal principio di equivalenza, otteniamo

$$Q_1 - Q_2 = Q_1 \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

e di conseguenza

$$\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} = 0$$

Si può esprimere questo risultato dicendo che il valore dell'integrale $\int \frac{dQ}{T}$ calcolato lungo un ciclo di Carnot è nullo, rappresentando dQ il calore assorbito dal corpo che si trasforma quanto il suo punto rappresentativo descrive un elemento del ciclo.

Infatti, essendo la temperatura costante quando il punto si muove su una isoterma, avremo, per l'isoterma AB ,

$$\int \frac{dQ}{T} = \frac{1}{T_1} \int_A^B dQ = \frac{Q_1}{T_1}$$

e, per l'isoterma DC ,

$$\int \frac{dQ}{T} = \frac{1}{T_2} \int_D^C dQ = -\frac{1}{T_2} \int_D^C dQ = -\frac{Q_2}{T_2}$$

Lungo le adiabatiche dQ è nullo; di conseguenza, il valore dell'integrale per il ciclo di Carnot completo si riduce alla somma dei valori precedenti; abbiamo quindi

$$\int \frac{dQ}{T} = \frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} = 0$$

120. Teorema di Clausius.

Clausius ha mostrato che l'integrale $\int \frac{dQ}{T}$ è ancora nullo quando un corpo, il cui stato è completamente definito da due variabili p e v , descrive un qualsiasi ciclo chiuso.

Il calore assorbito da un corpo in una trasformazione elementare ha come espressione (§25)

$$dQ = C \frac{dT}{dv} dv + c \frac{dT}{dp} dp$$

Abbiamo quindi per l'integrale considerato

$$\int \frac{dQ}{T} = \int \frac{C}{T} \frac{dT}{dv} dv + \int \frac{c}{T} \frac{dT}{dp} dp$$

o

$$(8.0.34) \quad \int \frac{dQ}{T} = \int M dv + N dp$$

ponendo

$$M = \frac{C}{T} \frac{dT}{dv} \quad N = \frac{c}{T} \frac{dT}{dp}$$

Ma si può trasformare l'integrale curvilineo che forma il secondo membro dell'uguaglianza 8.0.34 in un integrale doppio esteso all'area delimitata dal ciclo chiuso; otteniamo effettuando tale trasformazione

$$\int \frac{dQ}{T} = \int \left(\frac{dM}{dp} - \frac{dN}{dv} \right) dp dv$$

Di conseguenza, per dimostrare che l'integrale $\int \frac{dQ}{T}$ è nullo, basta far vedere che si ha

$$(8.0.35) \quad \frac{dM}{dp} - \frac{dN}{dv} = 0$$

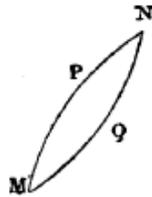
in tutti i punti interni al ciclo chiuso.

Ammettiamo che, per una certa regione interna del ciclo, la differenza precedente sia positiva. Per un ciclo chiuso interamente compreso in questa regione avremo $\int \frac{dQ}{T} > 0$, poiché tutti gli elementi dell'integrale saranno positivi. Nulla vieta di ammettere che questo ciclo chiuso è un ciclo di Carnot. Si può sempre infatti costruire un ciclo di Carnot con due adiabatiche e due isoterme molto ravvicinate affinché il ciclo sia completamente contenuto in una regione del piano così piccola a piacere. Arriveremo allora alla conclusione che l'integrale $\int \frac{dQ}{T}$ può essere positivo per un ciclo di Carnot; essendo questa conclusione in contraddizione con la proprietà dimostrata nel paragrafo precedente, la differenza $\frac{dM}{dp} - \frac{dN}{dv}$ non può essere positiva. Non può nemmeno essere negativa, poiché lo stesso ragionamento mostrerebbe che l'integrale $\int \frac{dQ}{T}$ potrebbe essere negativo per un ciclo di Carnot. L'uguaglianza 8.0.35 deve quindi essere soddisfatta in tutte le regioni del ciclo per quanto piccole siano e l'integrale considerato è nullo.

121. Entropia

Supponiamo sempre che il corpo che si trasforma è tale che il suo stato sia completamente definito dalle due variabili p e v , e consideriamo due stati di questo corpo determinati dai punti M e N (fig. 19).

Fig. 19.



Indichiamo con a il valore dell'integrale $\int \frac{dQ}{T}$ quando il punto rappresentativo passa da M a N lungo il percorso MPN . Se si descrive quest'ultimo tratto nel senso inverso, da N a M , il valore di $\int \frac{dQ}{T}$ è $-b$, poiché il segno di dQ cambia con il verso nel quale è descritto l'elemento corrispondente. Abbiamo quindi per il ciclo chiuso $MPNQM$, descritto nel senso indicato dalle lettere,

$$\int \frac{dQ}{T} = a - b$$

Secondo il teorema di Clausius, questo integrale è nullo si deve avere $a = b$; il valore dell'integrale $\int \frac{dQ}{T}$ è quindi indipendente dalle trasformazioni subite dal corpo per passare da uno stato ad un altro, e dipende solo da questi stati. In altri termini, questo integrale è una funzione di p e di v che dipende solo dai valori delle variabili agli estremi.

A questa funzione si è dato il nome di *entropia* del corpo; l'entropia S di un corpo è determinata quindi a meno di una costante; il suo differenziale è

$$dS = \frac{dQ}{T}$$

Se introduciamo questa funzione nell'enunciato del teorema di Clausius, esso diviene: *Quando un corpo, il cui stato è completamente definito per mezzo di due variabili, descrive un ciclo chiuso, la variazione della sua entropia è nulla.*

122. L'entropia di un sistema isolato aumenta costantemente.

L'entropia S di un sistema è la somma

$$S = S_1 + S_2 + S_3 + \dots + S_n$$

delle entropie dei corpi A_1, A_2, \dots, A_n che costituiscono il sistema. Mostriamo che, quando un sistema isolato si trasforma, la sua entropia cresce costantemente.

Qualunque siano le trasformazioni del sistema, l'entropia di uno dei corpi non può variare a meno che riceva del calore, o prodotto per attrito a spese della forza viva del sistema, o assorbito per conducibilità o irraggiamento da altri corpi del sistema, poiché questo sistema è supposto isolato. La distruzione di lavoro per attrito aumenta l'entropia dei corpi che si fanno attrito, poiché questi corpi ricevono in tal modo calore e di conseguenza $dS_i = \frac{dQ_i}{T_i}$ è una quantità positiva per questi corpi. Supponiamo ora che un corpo del sistema assorba o ceda calore per conducibilità o irraggiamento; questo corpo potrà assorbirne solo dagli altri corpi del sistema che si trovano a temperatura più elevata, né cederne se non ad altri corpi che sono a temperatura più bassa. Ci rimane pertanto da mostrare che l'entropia del sistema aumenta quando si stabilisce un trasporto di calore da un corpo caldo a uno freddo.

Siano T_1 la temperatura di uno dei corpi e dQ_1 la quantità di calore che esso riceve; siano T_2 e dQ_2 i valori delle stesse quantità per l'altro corpo. Supponiamo $T_1 > T_2$; allora dQ_1 è negativo e dQ_2 positivo; d'altra parte

$$dQ_1 = -dQ_2$$

poiché il passaggio di calore avviene senza produzione di lavoro. La variazione della somma delle entropie dei due corpi è

$$dS_1 + dS_2 = \frac{dQ_1}{T_1} + \frac{dQ_2}{T_2}$$

o, tenendo conto della relazione tra dQ_1 e dQ_2 ,

$$dS_1 + dS_2 = dQ_2 \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

In base alle nostre ipotesi, dQ_1 , è positivo; il fattore $\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}$ lo è pure; di conseguenza, vi è accrescimento di entropia del sistema.

123. Il teorema di Clausius considerato come secondo principio della Termodinamica.

Il teorema di Clausius può essere considerato come secondo principio della Termodinamica. Mostriamo infatti che contiene l'assioma di Clausius enunciato sotto la seconda forma.

Se fosse possibile produrre lavoro con una sola sorgente di calore, si potrebbe pensare che da una serie di trasformazioni tutti corpi di un sistema riprenderebbero il loro stato iniziale, salvo la sorgente dalla quale si assorbe calore. L'entropia di questa sorgente diminuirebbe mentre le entropie di tutti gli altri corpi riacquisteranno i loro valori iniziali; di conseguenza, l'entropia totale del sistema diminuirebbe, la qual cosa non può avvenire per le conseguenze che abbiamo dedotto dal teorema di Clausius. Non si può quindi produrre lavoro con una sola sorgente.

Avendo dimostrato che le due forme dell'assioma di Clausius sono equivalenti e che l'enunciato di Carnot è una conseguenza dell'una o dell'altra di queste forme, risulta immediatamente da quanto detto che l'enunciato iniziale di Clausius e l'enunciato di Carnot possono essere dedotti dal teorema di Clausius. Mostriamo direttamente che la proposizione di Carnot è una conseguenza del teorema di Clausius.

124. Consideriamo un ciclo di Carnot. Siano Q_1 la quantità di calore assorbita dalla sorgente calda la cui temperatura T_1 è quella di una isoterma del ciclo, e Q_2 la quantità ceduta alla sorgente la cui temperatura T_2 è quella dell'altra isoterma. Dal teorema di Clausius avremo

$$\int \frac{dQ}{T} = \frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} = 0$$

e di conseguenza

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_2}$$

o

$$\frac{\tau}{Q_1} = \frac{1}{A} \frac{T_1 - T_2}{T_2}$$

il rendimento di un ciclo di Carnot dipende quindi solo dalle temperature delle isoterme, ciò che è conforme al teorema di Carnot.

Per completare la dimostrazione di questo teorema bisogna mostrare che il rendimento di un ciclo chiuso qualsiasi non può essere maggiore di quello di un ciclo di Carnot.

La quantità di calore dQ assorbita dal corpo che si trasforma in una trasformazione elementare si può considerare come la differenza

$$dQ = dQ_1 - dQ_2$$

della quantità di calore dQ_1 assorbita dalla sorgente calda e dalla quantità dQ_2 ceduta alla sorgente fredda. Se supponiamo dQ_1 positivo, la temperatura T_1 della sorgente calda deve essere maggiore della temperatura T del corpo che assorbe calore; abbiamo quindi

$$dQ_1 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_1} \right) > 0$$

Se supponiamo dQ_1 negativo, cioè se ammettiamo che il corpo che si trasforma cede calore alla sorgente calda, la temperatura T_1 di questa sorgente deve essere inferiore alla temperatura T del corpo; i due fattori del primo membro della disequaglianza precedente sono quindi entrambi negativi e di conseguenza la disequaglianza è ancora soddisfatta. Ne dedurremo

$$\int \frac{dQ_1}{T} > \int \frac{dQ_1}{T_1}$$

o, poiché la temperatura T_1 della sorgente è costante,

$$(8.0.36) \quad \int \frac{dQ_1}{T} > \frac{Q_1}{T_1}$$

essendo Q_1 la quantità di calore totale assorbita dalla sorgente calda quando il corpo descrive l'intero ciclo.

Come in precedenza si vedrà che, qualunque sia il segno di dQ_2 , si ha

$$dQ_2 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_1} \right) < 0$$

Ne dedurremo

$$(8.0.37) \quad \int \frac{dQ_2}{T} < \frac{Q_2}{T_2}$$

Di conseguenza, se nell'uguaglianza data dal teorema di Clausius,

$$\int \frac{dQ}{T} = \int \frac{dQ_1}{T} - \int \frac{dQ_2}{T} = 0$$

sostituiamo gli integrali nei secondi membri delle disequaglianze 8.0.36 e 8.0.37, avremo

$$\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} < 0$$

Da questa disequaglianza, risulta

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} < \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

o

$$\frac{\tau}{Q_1} < \frac{1}{A} \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

ciò che dimostra che il rendimento di un ciclo chiuso qualsiasi è minore di quello di un ciclo di Carnot.

125. Funzioni caratteristiche di M. Massieu

Il teorema di Clausius ci ha portato all'introduzione di una nuova funzione di stato di un sistema: la sua entropia S .

Se prendiamo come variabili indipendenti che definiscono lo stato di un sistema la pressione p e il volume specifico v , dovremo considerare, nelle applicazioni, tre funzioni di queste variabili: la temperatura T , l'energia interna U e l'entropia S .

I due principi fondamentali della Termodinamica forniscono due relazioni tra U , S e le variabili, e sembra che la conoscenza di una delle funzioni T , U , S possa consentire la determinazione delle altre due in funzione di variabili. Ma, le due relazioni fondamentali sono equazioni alle derivate parziali e tale determinazione risulta perciò impossibile.

M. Massieu ha mostrato che, se si scelgono come variabili indipendenti v e T o p e T , esiste una funzione, del resto sconosciuta, dalla quale le tre funzioni di variabili p , U , S nel primo caso, v , U , S nel secondo, si possono

dedurre facilmente. M. Massieu ha dato a questa funzione, la cui forma dipende dalla scelta delle variabili, il nome di *funzione caratteristica*.

126. Prendiamo v e T come variabili indipendenti e cerchiamo la corrispondente funzione caratteristica. Il principio di equivalenza ci offre la relazione

$$dQ = dU + Apdv$$

il principio di Carnot,

$$\frac{dQ}{t} = dS$$

Ne deduciamo

$$TdS - dU = Apdv$$

o

$$d(TS) - dU = SdT + apdv$$

Se poniamo

$$H = TS - U$$

questa relazione diventa

$$dH = SdT + Apdv$$

Avremo quindi

$$\begin{aligned} S &= \frac{dH}{dT} \\ Ap &= \frac{dH}{dv} \\ U &= TS - H = T \frac{dH}{dT} - H \end{aligned}$$

La funzione H permette anche di determinare le funzioni p , U , S delle variabili scelte: è quindi la funzione caratteristica di M. Massieu.

127. Se si assumono come variabili indipendenti p e T , la funzione caratteristica è

$$H' = H - Apv$$

Avremo infatti

$$dH' = dH - Apdv - Avdp$$

o, sostituendo dH con il valore trovato in precedenza,

$$dH' = SdT - Avdp$$

da cui traiamo per i valori delle funzioni S e v ,

$$S = \frac{dH'}{dT} \quad Av = -\frac{dH'}{dp}$$

Per l'energia interna avremo

$$U = TS - H = TS - H' - Apv$$

o

$$U = T \frac{dH'}{dT} - H' + p \frac{dH'}{dp}$$

Poiché dalle funzioni di M. Massieu si possono dedurre le altre funzioni delle variabili, tutte le equazioni della Termodinamica potranno scriversi in modo da contenere solo queste funzioni e le loro derivate; ne risulterà pertanto, in certi casi, una notevole semplificazione. Vedremo presto una importante applicazione di queste funzioni.

STUDIO DEI GAS

128. Diversi modi di espandere un gas

Nel Capitolo V, dedicato alla verifica del principio di equivalenza con l'ausilio dei gas, ci ha già indicato alcune proprietà di questi fluidi. Abbiamo visto che, se si ammette la legge di Mariotte e quella di Gay-Lussac, l'espansione isoterma di un gas è rappresentata dalla curva la cui equazione è

$$pv = cost$$

e che l'equazione della curva rappresentativa di una espansione adiabatica è

$$pc^{\frac{c}{c-1}} = cost$$

Evidenziamo che, per una espansione adiabatica, $\int \frac{dQ}{T}$ è nullo, poiché dQ è nullo per ogni trasformazione elementare. L'entropia del gas rimane costante durante una trasformazione adiabatica; le si dà il nome di *espansione isoentropica*.

Abbiamo pure studiato un terzo modo di espandere un gas: quella che si produce nell'esperienza di Joule (§66). In questa espansione il gas non assorbe né cede calore dall'esterno; si avvicina quindi alla espansione isoentropica. Tuttavia queste due espansioni non possono essere confuse, poiché abbiamo fatto osservare (§68) che l'esperienza di Joule consiste di due fasi: in una il gas si raffredda comunicando forza viva alle sue molecole, nell'altra questo aumento di forza viva è soppresso con produzione di calore. Del resto l'espansione isoentropica è reversibile (§37); al contrario, l'espansione dei gas nell'esperienza di Joule non è reversibile, poiché durante questa espansione il gas non compie lavoro e, per riportarlo al suo volume iniziale, è necessario comprimerlo e di conseguenza compiere un lavoro. Ciò era del resto prevedibile, poiché nella seconda fase dell'esperienza le molecole sfregano le une con le altre e la produzione di calore per attrito è un fenomeno irreversibile. Questa particolare espansione è detta *espansione isodinamica*. Non essendo prodotto né distrutto alcun lavoro esterno, l'energia interna del gas non varia.

Le tre espansioni che abbiamo considerato sono caratterizzate rispettivamente dalle tre uguaglianze

$$T = cost \quad S = cost \quad U = cost$$

cioè le loro equazioni si ottengono scrivendo che le funzioni T, S, U delle variabili indipendenti p e v sono costanti.

129. Le leggi caratteristiche dei gas perfetti.

I gas obbediscono molto approssimativamente alle tre leggi seguenti: la legge di Mariotte, la legge di Joule, la legge di Gay-Lussac. Si considera come gas *perfetto* un fluido ipotetico che soddisfa esattamente a queste leggi.

Ma possiamo prendere come definizione di un gas perfetto: *un gas che obbedisce alle leggi di Mariotte e di Joule*. Mostriamo che, se queste due leggi sono soddisfatte, lo è anche quella di Gay-Lussac.

La quantità di calore che bisogna fornire a un corpo in una trasformazione elementare è, secondo il principio di equivalenza,

$$dQ = dU + Apdv$$

Abbiamo quindi, per la variazione di entropia del corpo,

$$(9.0.38) \quad dS = \frac{dQ}{T} = \frac{dU}{T} + \frac{Ap}{T} dv$$

Dalla legge di Joule, l'energia interna di un gas è funzione della sola temperatura, $U = \varphi(T)$; di conseguenza,

$$\frac{dU}{T} = \frac{\varphi'(T)}{T} dT$$

è un differenziale esatto. Anche dS è un differenziale esatto. È necessario quindi, dalla relazione 9.0.38, che $\frac{Ap}{T} dv$ sia pure un differenziale esatto. Questa condizione esige che $\frac{p}{T}$ sia una funzione solo di v ; poniamo quindi

$$(9.0.39) \quad \frac{p\psi(v)}{pv} = \frac{T}{\chi(T)} = \frac{1}{R}$$

Poiché supponiamo che il gas obbedisca alla legge di Mariotte, abbiamo

$$(9.0.40) \quad pv = \chi(T)$$

Le due relazioni 9.0.39 e 9.0.40 si conciliano solo se si ha

$$\chi(T) = RT \quad \psi(v) = \frac{v}{R}$$

essendo R una quantità costante dipendente solo dalla natura del gas. In questo caso, abbiamo

$$pv = RT$$

Ritroviamo quindi la relazione fondamentale che abbiamo ricavato (§ 21) ammettendo le leggi di Mariotte e Gay-Lussac. Essa ci mostra che a pressione costante il volume di un gas qualsiasi è proporzionale alla sua temperatura assoluta; di conseguenza, il coefficiente di dilatazione deve avere lo stesso valore per tutti i gas: è proprio la legge di Gay-Lussac.

Se quindi esistesse un gas perfetto, un termometro costruito con questo gas indicherebbe rigorosamente la temperatura assoluta.

130. Inversamente, un gas che obbedisce alle leggi di Mariotte e Gay-Lussac soddisfa pure la legge di Joule. Si ha, infatti,

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{Ap}{T}dv = \frac{dU}{T} + \frac{ARdv}{v}$$

Siccome dS è un differenziale esatto. A e R costanti, $\frac{dv}{v}$ un differenziale esatto, è necessario che

$$\frac{dU}{T}$$

sia un differenziale esatto, cioè che U sia una funzione di T , che è la legge di Joule.

Abbiamo

$$dQ = dU + Apdv$$

da cui, per $v = cost$,

$$\frac{dv}{v} = \frac{dT}{T} \quad \frac{Apdv}{T} = \frac{ARdv}{v} = \frac{ARdT}{T}$$

$$dQ = CdT = \frac{dU}{dT}dT + ARdT$$

$$C = \frac{dU}{dT} + AR$$

$$C - c = AR$$

131. La legge di Joule è solo una approssimazione.

Le leggi di Mariotte e di Gay-Lussac essendo, dall'esperienza, due leggi che i gas approssimano, c'è da pensare che la legge di Joule è solo una legge approssimata.

Le esperienze di Regnault sulla comprimibilità dei gas a diverse temperature permettono di mostrare che questa legge non è applicabile rigorosamente ai gas naturali.

Se ammettiamo la legge di Joule, dobbiamo avere (§130), indicando con $\psi(v)$ una funzione del volume specifico,

$$p\psi(v) = T$$

Di conseguenza, la relazione tra la pressione e il volume specifico di un gas è, quando la temperatura rimane costante,

$$p\psi(v) = cost$$

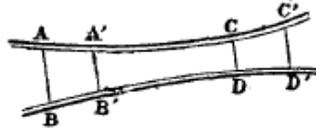
Dalle esperienze di Regnault, tutti i gas, salvo l'idrogeno, si comprimono più di quanto indichi la legge di Mariotte alle temperature ordinarie e tendono verso questa legge all'aumentare della temperatura. di conseguenza, poiché la legge di Mariotte è espressa da $pv = cost$, queste esperienze mostrano che $\psi(v)$ varia con la pressione più rapidamente di v alle temperature ordinarie. La funzione $\psi(v)$ dipende quindi dalla temperatura, e ciò implica l'inesattezza della legge di Joule.

D'altra parte esperienze dirette, intraprese da Joule e sir W. Thomson, hanno mostrato che i gas reali non seguono esattamente questa legge. Prima di descrivere queste esperienze e di esporne i risultati, studiamo lo scorrimento dei fluidi gassosi o liquidi in un canale.

132. Scorrimento dei fluidi

Consideriamo un fluido in movimento in un canale e supponiamo che il regime permanente venga stabilito, cioè supponiamo che le variabili che definiscono lo stato del fluido non dipendano dal tempo. Sia $ABCD$ (fig. 20) la posizione all'istante t di una certa massa di fluido che supporremo uguale all'unità. Al termine di un intervallo di tempo infinitamente piccolo dt , questa massa occupa il volume $A'B'C'D'$.

Fig. 20.



Poiché abbiamo supposto il regime permanentemente stabilito, le masse comprese nei volumi $ABA'B'$, $CDC'D'$ hanno lo stesso valore dm . Se indichiamo con φ_0 la velocità del fluido in AB e con φ_1 il suo valore in CD , la distanza dei piani AB e $A'B'$ è $\varphi_0 dt$, quella dei piani CD e $C'D'$ è $\varphi_1 dt$. Indicando con ω_0 e ω_1 le superfici delle sezioni AB e CD , abbiamo quindi, per i volumi $ABA'B'$, $CDC'D'$,

$$\omega_0 \varphi_0 dt \quad e \quad \omega_1 \varphi_1 dt$$

Di conseguenza, se v_0 e v_1 sono i valori del volume specifico del fluido che occupa ciascuno di questi volumi, abbiamo per le masse

$$dm = \frac{\omega_0 \varphi_0 dt}{v_0} \quad e \quad dm = \frac{\omega_1 \varphi_1 dt}{v_1}$$

e, poiché queste masse sono uguali,

$$\frac{\omega_0 \varphi_0}{v_0} = \frac{\omega_1 \varphi_1}{v_1}$$

o, indicando con ω , φ , v la sezione del canale, la velocità del fluido e il volume specifico in un punto qualsiasi,

$$\frac{\omega \varphi}{v} = \text{cost}$$

È l'equazione di continuità.

133. Una seconda equazione è data dal principio di conservazione dell'energia. Le forze esterne si riducono alle pressioni che si esercitano sulle superfici del fluido $ABCD$ e alla gravità. Chiamo $d\tau$ il lavoro di queste pressioni e $-dV$ quello della gravità. È chiaro che dV è un differenziale esatto. Si ha allora, conservando alle lettere E , Q , U e W lo stesso significato dei capitoli precedenti,

$$(9.0.41) \quad EdQ + d\tau = EdU + dV + dW$$

Valutiamo tutte le quantità coinvolte nella relazione.

Il differenziale dV è quindi uguale alla variazione dell'energia potenziale dovuta alla gravità. All'istante t , questa energia è la somma dell'energia del fluido occupante il volume $ABA'B'$ e quello del fluido occupante il volume $A'B'CD$; all'istante $t + dt$ essa si compone dell'energia del fluido occupante il volume $A'B'CD$ e di quella del fluido occupante il volume $CDC'D'$. Se quindi chiamiamo z_0 la distanza del centro di gravità della massa $ABA'B'$ al di sopra del piano orizzontale preso come piano xy e con z_1 la distanza del centro di gravità del volume $CDC'D'$ al di sopra di questo stesso piano, abbiamo

$$dV = gdm (z_1 - z_0)$$

La variazione dW della semi forza viva è

$$dW = dm \frac{\varphi_1^2}{2} - dm \frac{\varphi_0^2}{2}$$

o

$$dW = \frac{dm}{2} (\varphi_1^2 - \varphi_0^2)$$

Per quanto riguarda la variazione dell'energia interna, essa ha come espressione

$$dU = dm (U_1 - U_0)$$

indicando con U_0 l'energia interna riferita all'unità di massa del fluido occupante il volume $ABA'B'$ e U_1 il valore della stessa quantità per il fluido occupante il volume $CDC'D'$.

134. Valutiamo il lavoro $d\tau$ delle pressioni esterne. Le sole pressioni che producono lavoro sono quelle che si esercitano su AB e su CD . Se p_0 e p_1 sono i valori rispettivi di queste pressioni per unità di superficie, il lavoro risultante dello spostamento di AB è

$$p_0 \omega_0 \varphi_0 dt = p_0 v_0 dm$$

e quello che risulta dallo spostamento di CD ,

$$-p_1 \omega_1 \varphi_1 dt = p_1 v_1 dm$$

Abbiamo quindi

$$d\tau = (p_0 v_0 - p_1 v_1) dm$$

In questa valutazione il lavoro derivante dall'attrito del fluido contro le pareti del canale non interviene. Tuttavia possiamo tenerne conto. Basta considerare il sistema formato dal fluido e il canale nel quale si muove. Gli attriti sono allora interni al sistema considerato e non se ne deve tenere conto nell'espressione del lavoro delle forze esterne. *Ma allora dQ rappresenta la quantità di calore ceduta al sistema dal fluido e dal canale, e non quella ceduta al fluido soltanto.*

Se nella relazione 9.0.41 fornita dal principio di equivalenza sostituiamo $d\tau$, dU , dV , dW con i valori trovati, otteniamo, dividendo per dm ,

$$(9.0.42) \quad E \frac{dQ}{dm} = E(U_1 - U_0) + g(z_1 - z_0) + \frac{1}{2}(\varphi_1^2 - \varphi_0^2) + (p_1 v_1 - p_0 v_0)$$

Rimane quindi da determinare solo l'espressione di $\frac{dQ}{dm}$. Questo differenziale si può scrivere

$$\frac{dQ}{dm} = \frac{\frac{dQ}{dt}}{\frac{dm}{dt}}$$

Di conseguenza, $\frac{dQ}{dm}$ sarà trascurabile in due casi: se $\frac{dQ}{dt}$ è molto piccolo, cioè se le pareti del canale sono poco conduttrici di calore; o se $\frac{dm}{dt}$ è molto grande, cioè se lo scorrimento del fluido è molto rapido.

135. Nota applicabile ai liquidi.

I liquidi sono supposti incomprimibili; di conseguenza; il volume specifico v è costante. Ne risulta che la formula

$$dQ = A p dv + dU$$

che esprime, nel caso di un fluido qualsiasi, la quantità di calore che assorbe l'unità di massa di questo fluido, si riduce a

$$dQ = dU$$

Ma questa quantità di calore è fornita in parte dai corpi esterni al sistema, in parte dall'attrito del fluido contro le pareti; chiamiamo dQ_0 la prima parte e dQ_1 la seconda. Abbiamo, sostituendo la variazione dU dell'energia interna con il suo valore $dm(U_1 - U_0)$,

$$dQ_0 + dQ_1 = dm(U_1 - U_0)$$

La quantità dQ nella relazione 9.0.41 è il calore fornito al sistema dai corpi esterni; è quindi la stessa quantità indicata con dQ_0 nelle precedente relazione. Da questa relazione ricaviamo $\frac{dQ}{dm}$ e portiamo il valore così trovato nella relazione 9.0.42; otteniamo; dopo la semplificazione,

$$-E \frac{dQ_1}{dm} = g(z_1 - z_0) + \frac{1}{2}(\varphi_1^2 - \varphi_0^2) + v(p_1 - p_0)$$

È l'equazione di Bernoulli. La quantità $E \frac{dQ_1}{dm}$ è quella detta *perdita di calore per attrito*.

136. Applicazione ai gas

Nel caso dei gas possiamo trascurare l'azione della gravità e il termine $g(z_1 - z_0)$ scompare dalla relazione 9.0.42. Studiamo lo scorrimento isoterma supponendo il gas perfetto e l'attrito nullo.

Scomponiamo il fluido che occupa il volume $ABCD$ in parti aventi uguale massa dm . Al termine di ogni intervallo di tempo dt ognuna di queste parti prenderà il posto della successiva. La quantità di calore fornita a ciascuna di queste parti durante questo intervallo ha come valore

$$dQ = dm(Ap dv + dU)$$

Essendo lo scorrimento isoterma, dU è nullo, poiché, dalla legge di Joule, U è funzione solo della temperatura e quindi conserva lo stesso valore quando la temperatura rimane costante. Del resto, la relazione fondamentale dei gas perfetti è

$$pv = RT$$

e abbiamo

$$p dv = RT \frac{dv}{v}$$

Di conseguenza,

$$dq = dm ART \frac{dv}{v}$$

e integrando sul volume $ABCD$ otteniamo, per la quantità di calore dQ fornita all'unità di massa del gas,

$$dQ = \int dm ART \frac{dv}{v}$$

Ma dm è costante come T ; possiamo quindi scrivere

$$\frac{dQ}{dm} = ART \int \frac{dv}{v} = ART (\log v_1 - \log v_2)$$

Introduciamo questo valore di $\frac{dQ}{dm}$ nella relazione 9.0.42, e notiamo che $U_1 - U_0 = 0$ dalla legge di Joule e che $p_1 v_1 - p_0 v_0 = 0$ dalla legge di Mariotte; ne deriva

$$RT (\log v_1 - \log v_2) = \frac{1}{2} (\varphi_1^2 - \varphi_0^2)$$

Questa è la relazione che lega il volume specifico alla velocità di scorrimento isoterma dei gas.

137. Consideriamo il caso in cui il gas non riceve calore dall'esterno, il caso di uno scorrimento adiabatico. La formula 9.0.42 dà allora, spostando allo stesso membro le quantità aventi lo stesso indice,

$$EU_1 + \frac{\varphi_1^2}{2} + p_1 v_1 = EU_0 + \frac{\varphi_0^2}{2} + p_0 v_0$$

o

$$(9.0.43) \quad EU + \frac{\varphi^2}{2} + pv = cost$$

Questa formula non presuppone che l'attrito del gas contro le pareti sia nullo, né che il gas sia perfetto. Introduciamo ora queste ipotesi.

Il gas non può assorbire calore, poiché non ne riceve dall'esterno né dall'attrito; di conseguenza, la trasformazione del gas è adiabatica e abbiamo (§70)

$$pv^{\frac{c}{c-1}} = cost$$

Da questa relazione e dalla relazione fondamentale dei gas perfetti,

$$pv = RT$$

deduciamo

$$\frac{pT^{\frac{c}{c-1}}}{p^{\frac{c}{c-1}}} = cost$$

e di conseguenza,

$$T = Bp^{\frac{c-1}{c}}$$

indicando B una costante.

Nella relazione 9.0.43 sostituiamo U con il suo valore cT dedotto dalla legge di Joule (§130), e pv con RT ; abbiamo

$$EcT + \frac{\varphi^2}{2} + RT = cost$$

o, tenendo conto del valore trovato per T ,

$$(Ec + R) Bp^{\frac{c-1}{c}} + \frac{\varphi^2}{2} = cost$$

Ma

$$AR = C - c$$

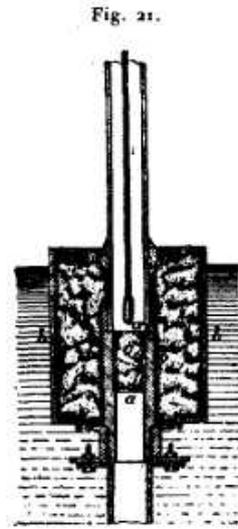
di conseguenza, eliminando R , si ha

$$ECBp^{\frac{c-1}{c}} + \frac{\varphi^2}{2} = cost$$

È la formula di Zeuner.

138. Esperienze di Joule e di sir W. Thomson.

In queste esperienze, si rende l'attrito molto significativo facendo passare il gas attraverso un tampone di lanugine di seta c compressa tra due rondelle metalliche a, a (fig. 21). Il tubo, formato in questo spazio di un cilindro di bosso, è protetto da tutti gli effetti termici esterni da un manicotto $h h$ riempito di lanugine di seta e immerso in acqua a temperatura costante.



In queste condizioni la quantità di calore fornito dall'esterno al sistema è nulla, e la formula 9.0.43 è applicabile. D'altra parte, a causa dell'attrito consistente subito dal gas, lo scorrimento può essere molto lento, benché la pressione sui due lati del tappone possa differire notevolmente; si può quindi trascurare il quadrato della velocità φ , e questa formula si riduce a

$$EU + pv = cost$$

o

$$(9.0.44) \quad U + Apv = cost$$

Se il gas è perfetto, U , p , v dipendono solo dalla temperatura T ; di conseguenza, il primo membro della relazione 9.0.44 dipende solo da T . Poiché è costante, la temperatura di un gas perfetto non deve variare durante l'esperienza di Joule e Thomson.

L'esperienza ha mostrato che, qualunque sia il gas impiegato, la temperatura indicata dal termometro posto al di sopra del tappone è sempre minore della temperatura che il gas possedeva prima di passare attraverso il tappone. Ne dobbiamo quindi concludere che una, almeno, delle due leggi che definiscono un gas perfetto non è rigorosamente rispettata dai gas reali.

Sappiamo già, dalle esperienze di Regnault, che la legge di Mariotte si trova in tale situazione. Ma queste stesse esperienze ci insegnano che lo scarto tra questa legge e la legge reale di comprimibilità non ha lo stesso segno per l'idrogeno e gli altri gas. Di conseguenza, se la variazione di temperatura constatata nelle esperienze di Joule e Thomson provenisse unicamente dal fatto che il prodotto pv non è funzione della sola temperatura, questa variazione dovrebbe avere un segno diverso per l'idrogeno e per gli altri gas. Siccome questa variazione è sempre negativa, anche con l'idrogeno, ciò è in parte dovuto al termine U . L'energia interna di un gas non è pertanto funzione della sola temperatura; in altre parole, i gas naturali non obbediscono rigorosamente alla legge di Joule. Questa è l'importante conclusione delle esperienze di Joule e Thomson, conclusione che non poteva essere messa in evidenza dalle prime esperienze di Joule (§66), molto meno precise delle precedenti.

139. Espressione dell'energia interna di un gas.

Joule e sir W. Thomson hanno constatato che la diminuzione di temperatura indicata dal termometro è inversamente proporzionale alla differenza di pressione ai due lati del tappone, e inversamente proporzionale al quadrato della temperatura assoluta del gas. Si ha quindi, indicando con dT la variazione di temperatura e con dp quella della pressione,

$$(9.0.45) \quad dT = \frac{K dp}{T^2}$$

essendo K una costante positiva dipendente dalla natura del gas. Questo risultati permettono di trovare una espressione molto approssimata dell'energia interna del gas.

Prendiamo p e T come variabili indipendenti e differenziamo la relazione 9.0.44; otteniamo

$$(9.0.46) \quad \frac{d(U + Apv)}{dp} dp + \frac{d(U + Apv)}{dT} dT = 0$$

Se supponiamo il gas perfetto, si ha $U = cT$ dalla legge di Joule, $pv = RT$ dalle leggi di Mariotte e di Gay-Lussac, e infine $AR = C - c$ dal principio di equivalenza; di conseguenza,

$$U + Apv = CT$$

e pertanto

$$\frac{d(U + Apv)}{dT} = C$$

Questa espressione non è rigorosamente applicabile ai gas reali; introduciamola tuttavia nella relazione 9.0.41; otterremo

$$\frac{d(U + Apv)}{dp} dp = -C dT$$

e, sostituendo dT con il suo valore 9.0.45 dedotto dalle esperienze di Joule e Thomson,

$$\frac{d(U + Apv)}{dp} = -\frac{KC}{T^2}$$

Se integriamo, abbiamo

$$U + Apv = -\frac{KCp}{T^2} + f(T)$$

relazione che determina U .

Se prendiamo v e T come variabili indipendenti, otterremo l'espressione approssimata di $U + Apv$ sostituendo p con il suo valore tratto dalla relazione $pv = RT$; risulta

$$(9.0.47) \quad U + Apv = \frac{KCR}{Tv} + f(T)$$

140. Determinazione dell'equivalente meccanico del calore.

Differenziamo la relazione 9.0.44 prendendo come variabili indipendenti p e v ; abbiamo

$$dU + Apdv + Avdp = 0$$

Ma, dal principio di equivalenza,

$$dU + Apdv = dQ$$

di conseguenza,

$$(9.0.48) \quad dQ + Avdp = 0$$

La quantità di calore fornita in una trasformazione elementare è

$$dQ = C \frac{dT}{dv} dv + c \frac{dT}{dp} dp$$

o, aggiungendo e sottraendo al secondo membro $C \frac{dT}{dp} dp$,

$$dQ = C dT - (C - c) \frac{dT}{dp} dp$$

Se indichiamo con β il coefficiente di dilatazione del gas a volume costante, abbiamo, per la variazione della pressione dp risultante da un incremento di temperatura dT senza cambiamento di volume,

$$dp = \beta p dT$$

e di conseguenza, per la derivata parziale della temperatura rispetto alla pressione,

$$\frac{dT}{dp} = \frac{1}{\beta p}$$

Introduciamo questo valore nell'espressione di dQ ; si ha

$$dQ = C dT - \frac{C - c}{\beta p} dp$$

e di conseguenza, sostituendo questo dQ nella relazione 9.0.48,

$$C dT - \frac{C - c}{\beta p} dp + Avdp = 0$$

Ma, dalle esperienze di Joule e Thomson,

$$dT = m dp$$

indicando con m , per semplificare, il fattore $\frac{K}{T^2}$ della relazione 9.0.45.

L'uguaglianza precedente si può scrivere

$$Cm - \frac{C - c}{\beta p} + Av = 0$$

da cui si ricava

$$A = \frac{C - c}{\beta pv} - \frac{Cm}{v}$$

espressione diversa da quella che abbiamo ottenuto al paragrafo 65 supponendo il gas perfetto.

141. Valutazione delle temperature assolute mediante i gas.

Se un gas soddisfa la legge di Joule, senza dover seguire la legge di Mariotte, avremo tra le quantità p, v, T la relazione (§129)

$$p\psi(v) = T$$

La pressione del gas sarà proporzionale alla temperatura assoluta a volume costante; un termometro a volume costante indicherà quindi la temperatura assoluta. Ma, la legge di Joule è solamente approssimata, e la determinazione della temperatura assoluta non è così semplice. Mostriamo che è tuttavia possibile giungere a tale determinazione per mezzo dei gas.

La quantità di calore assorbita da un gas in una trasformazione elementare è

$$dQ = dU + Apdv$$

o, prendendo v e T come variabili indipendenti,

$$(9.0.49) \quad dQ = \left(\frac{dU}{dv} + Ap \right) dv + \frac{dU}{dT} dT$$

Dal principio di Carnot $\frac{dQ}{T}$ deve essere un differenziale esatto; abbiamo quindi, applicando questo principio,

$$\frac{d}{dT} \left(\frac{1}{T} \frac{dU}{dv} + \frac{Ap}{T} \right) = \frac{d}{dv} \left(\frac{1}{T} \frac{dU}{dT} \right)$$

Da questa uguaglianza ricaviamo

$$\frac{A}{T} \frac{dp}{dT} - \frac{Ap}{T^2} = \frac{1}{T^2} \frac{dU}{dv}$$

Ma abbiamo, per l'aumento di pressione dp derivante da un innalzamento dT di temperatura a volume costante,

$$dp = \beta p dT$$

e di conseguenza, per la derivata parziale della pressione rispetto alla temperatura,

$$\frac{dp}{dT} = \beta p$$

Portiamo questo valore nella relazione precedente; otteniamo

$$(9.0.50) \quad A\beta p - \frac{Ap}{T} = \frac{1}{T} \frac{dU}{dv}$$

Basta quindi calcolare $\frac{dU}{dv}$ per poter determinare T per mezzo di questa relazione. Sottolineiamo che si ha

$$dQ = C \frac{dT}{dv} dv + c \frac{dT}{dp} dp$$

o, aggiungendo e sottraendo al secondo membro $c \frac{dT}{dv}$,

$$dQ = (C - c) \frac{dT}{dv} + c dT$$

Questa espressione deve essere identica all'espressione 9.0.49, poiché le variabili sono le stesse; di conseguenza,

$$\frac{dU}{dv} + Ap = (C - c) \frac{dT}{dv}$$

Se chiamiamo α il coefficiente di dilatazione a pressione costante, abbiamo, per la variazione dv del volume v risultante da un aumento dT della temperatura senza variazione di pressione,

$$dv = \alpha v dT$$

e di conseguenza, per la derivata parziale della temperatura rispetto al volume,

$$\frac{dT}{dv} = \frac{1}{\alpha v}$$

Abbiamo quindi

$$\frac{dU}{dv} + Ap = \frac{(C - c)}{\alpha v}$$

da cui

$$T = \frac{E(C - c)}{\alpha \beta p v}$$

Tale è il valore della temperatura assoluta.

142. Nuove espressioni dell'energia interna dei gas.

Si può valutare l'energia interna di un gas seguendo una via completamente diversa da quella seguita (§139). È quindi interessante, per quanto precarie siano le conclusioni basate su calcoli che partono da formule empiriche, confrontare l'espressione ottenuta in questo paragrafo per l'energia interna con quella che si ottiene per mezzo delle considerazioni seguenti. M. Amagat ha compiuto sui gas un grande numero di esperienze nelle quali misurò il volume occupato da una stessa massa gassosa a temperature e pressioni variabili. Ha proposto, per sintetizzare le sue esperienze, diverse formule del tipo

$$p = Tf(v) + \varphi(v)$$

M. van der Waals è giunto a collegare i risultati di queste esperienze con una formula

$$p = \frac{RT}{v - \alpha} + \frac{\mu}{v^2}$$

che rientra nel tipo proposto da M. Amagat.

M. Sarrau ha mostrato che la formula di Clausius

$$p = \frac{RT}{v - \alpha} - \frac{\mu}{T(v + \beta)^2}$$

vale altrettanto bene per rappresentare le esperienze di M. Amagat, sebbene questa formula differisca da quelle proposte da M. Amagat e M. van der Waals, per l'introduzione della temperatura assoluta nel secondo termine del secondo membro. In queste formule, α, β, μ rappresentano costanti molto piccole.

143. Prendiamo dapprima il tipo di formula proposto da M. Amagat; possiamo scrivere, cambiando le notazioni per semplificare,

$$Ap = Tf'(v) + \varphi(v)$$

Ora abbiamo visto (§126) che, se si assumono come variabili v e T , si ha, per la derivata parziale rispetto a v della funzione caratteristica H di M. Massieu,

$$\frac{dH}{dv} = Ap$$

Abbiamo quindi, con la formula di M. Amagat,

$$\frac{dH}{dv} = Tf'(v) + \varphi'(v)$$

e di conseguenza,

$$H = Tf(v) + \varphi(v) + \psi(T)$$

essendo ψ una funzione arbitraria.

Da ciò deduciamo

$$S = \frac{dH}{dT} = f(v) + \psi(T)$$

e di conseguenza

$$U = TS - H = T\psi(T) - \psi(T) - \varphi(v)$$

Aggiungiamo a U il prodotto

$$Apv = Tvf'(v) + v\varphi'(v)$$

si ha

$$U + Apv = T\psi(T) - \psi(T) - \varphi(v) + v\varphi'(v) + Tvf'(v)$$

Se confrontiamo il secondo membro di questa uguaglianza con il secondo membro dell'uguaglianza 9.0.47,

$$U + Apv = \frac{KCR}{Tv} + f(T)$$

dedotta dalle esperienze di Joule e Thomson, non constatiamo alcuna analogia, contenendo la prima relazione funzioni che dipendono unicamente da v e la seconda non ne contiene alcuna. Non bisogna tuttavia attribuire troppa importanza a questa contraddizione e mettere in dubbio l'esattezza sia dei risultati delle esperienze di Joule e Thomson, sia l'esattezza dei risultati delle esperienze di M. Amagat, poiché le formule proposte da quest'ultimo fisico per descrivere le sue esperienze non possono essere verificate se non entro limiti alquanto approssimati; esse possono quindi essere in difetto oltre questi limiti e di conseguenza non esprimere la relazione generale che lega p, v e T .

144. Facciamo un calcolo analogo per la formula verificata da M. Sarrau,

$$p = \frac{R - T}{v - \alpha} - \frac{\mu}{T(v + \beta)^2}$$

Nelle esperienze di Joule e Thomson, il volume v è relativamente grande, mentre la pressione del gas non è mai troppo forte; possiamo quindi trascurare α e β rispetto a v , e la formula precedente diviene allora

$$p = \frac{RT}{v} - \frac{\mu}{Tv^2}$$

Abbiamo quindi, introducendo la funzione caratteristica di M. Massieu,

$$\frac{dH}{dv} = Ap = \frac{ART}{v} - \frac{A\mu}{Tv^2}$$

e di conseguenza

$$H = ART \log v + \frac{A\mu}{Tv} + \psi(T)$$

Ne deduciamo

$$S = \frac{dH}{dT} = AR \log v - \frac{A\mu}{T^2v} + \psi'(T)$$

e

$$U = TS - H = -\frac{2A\mu}{Tv} + T\psi'(T) - \psi(T)$$

Aggiungiamo

$$Apv = ART - \frac{A\mu}{Tv}$$

e otteniamo

$$U + Apv = -\frac{3A\mu}{Tv} + T\psi'(T) - \psi(T) + ART$$

Il confronto tra questa formula e la formula 9.0.47 mostra che queste esse sono identiche se

$$3A\mu = KCR$$

la qual cosa è possibile. La formula di M. Sarrau concorda quindi con le conseguenze dei risultati ottenuti da Joule e sir W. Thomson. Ma è per ora un interessante esercizio di calcolo.

LIQUIDI E SOLIDI

145. Entropia ed energia interna di un liquido perfetto.

In un liquido perfetto la comprimibilità è supposta nulla. Il volume specifico è quindi funzione della sola temperatura, e possiamo porre

$$v = f(T)$$

Assumiamo p e T come variabili indipendenti. La funzione caratteristica di M. Massieu è allora (§127)

$$H' = TS - U - Apv$$

e si ha

$$\frac{dH'}{dp} = -Av \quad e \quad \frac{dH'}{dT} = S$$

Di conseguenza, per un liquido perfetto,

$$\frac{dH'}{dp} = -Af(T)$$

da cui ricaviamo

$$H' = -Apf(T) + \psi(T)$$

essendo $\psi(T)$ una funzione arbitraria. Ne risulta

$$(10.0.51) \quad S = \frac{dH'}{dT} = -Apf'(T) + \psi'(T)$$

e di conseguenza

$$(10.0.52) \quad \begin{cases} U = & TS - H' - Apv \\ & = -ApTf'(T) + T\psi'(T) - 2Apf(T) - \psi(T) \end{cases}$$

146. Se supponiamo costante il coefficiente di dilatazione α del liquido, avremo

$$v = v_0 [1 + \alpha(T - T_0)]$$

essendo T_0 uguale a $273^\circ C$. Di conseguenza,

$$f(T) = v_0 [1 + \alpha(T - T_0)]$$

e

$$f'(T) = \alpha v_0$$

Ne deriva, per l'espressione dell'entropia,

$$S = -Ap\alpha v_0 + \psi'(T)$$

In una trasformazione a pressione costante la variazione di entropia dS vale

$$dS = \psi''(T) dT$$

Per definizione,

$$dS = \frac{dQ}{T}$$

e, se chiamiamo C il calore specifico del liquido a pressione costante,

$$dQ = CdT$$

Abbiamo quindi

$$\psi''(T) = \frac{C}{T}$$

Ammettiamo che C non dipenda dalla temperatura; abbiamo allora, integrando i due membri dell'eguaglianza precedente,

$$\psi'(T) = C \log T$$

Di conseguenza, abbiamo, per l'entropia di un liquido incomprimibile per il quale il coefficiente di dilatazione e il calore specifico non dipendono dalla temperatura,

$$(10.0.53) \quad S = -Ap\alpha v_0 + C \log T$$

147. Cerchiamo, facendo le stesse ipotesi, quale è l'espressione dell'energia interna. L'espressione 10.0.52 di U , trovata (§145), si può scrivere

$$(10.0.54) \quad U = -ApT\alpha v_0 - 2Apv + T\psi'(T) - \psi(T)$$

Quando la pressione è nulla, si riduce a

$$(10.0.55) \quad U = T\psi'(T) - \psi(T)$$

Ma in generale abbiamo

$$dU = dQ - Apdv$$

se quindi p è uguale a zero, si ha

$$dU = dQ$$

Il calore fornito dQ vale, quando la pressione rimane nulla e, di conseguenza, costante,

$$dQ = CdT$$

abbiamo quindi

$$dU = CdT$$

Integrando e uguagliando il valore di U così trovato a quello che è fornito dall'uguaglianza 10.0.55, otteniamo

$$CT = T\psi'(T) - \psi(T)$$

Di conseguenza, l'espressione 10.0.54 di U diviene

$$U = -ApT\alpha v_0 - 2Apv + ACT$$

148. Trasformazione adiabatica di un liquido comprimibile.

Supponiamo che un liquido comprimibile subisca una trasformazione adiabatica, per esempio, una compressione o una brusca dilatazione.

Essendo la trasformazione adiabatica, dQ è nulla per ogni elemento della curva rappresentativa, e di conseguenza l'entropia S rimane costante; abbiamo quindi

$$(10.0.56) \quad dS = \frac{dS}{dp} dp + \frac{dS}{dT} dT = 0$$

Cerchiamo l'espressione delle due derivate parziali che entrano in questa relazione. Se supponiamo la pressione costante, abbiamo

$$dS = \frac{dQ}{T} = \frac{CdT}{T}$$

e di conseguenza

$$\frac{dS}{dT} = \frac{C}{T}$$

Essendo le variabili p e T , le proprietà della funzione caratteristica H' di M. Massieu ci danno

$$\frac{dH'}{dT} = S \quad e \quad \frac{dH'}{dp} = -Av$$

Deriviamo la prima di queste espressioni rispetto a p , la seconda rispetto a T ; otteniamo

$$\frac{d^2 H'}{dpdT} = \frac{dS}{dp} \quad \frac{d^2 H'}{dpdT} = -A \frac{dv}{dT}$$

di conseguenza,

$$\frac{dS}{dp} = -A \frac{dv}{dT}$$

Se sostituiamo nella relazione 10.0.56 le derivate parziali dell'entropia con i valori trovati per queste derivate, abbiamo

$$A \frac{dv}{dT} dp - \frac{C}{T} dT = 0$$

149. Formule di Clapeyron.

Questa relazione sarà ancora vera se le variazioni della pressione e della temperatura sono finite, ma piccole; avremo pertanto, indicando con δp e δT queste variazioni finite,

$$A \frac{dv}{dT} \delta p - \frac{C}{T} \delta T = 0$$

questa formula è dovuta a Clapeyron.

Essa mostra che, se $\frac{dv}{dT}$ è positivo, cioè se il liquido si dilata per mezzo del calore, una compressione scalda questo liquido; al contrario, per i liquidi che diminuiscono di volume al crescere della temperatura, a una compressione corrisponde un raffreddamento.

Questa formula è stata verificata sperimentalmente per un certo numero di liquidi. Joule ha operato con l'acqua; ha constatato che, conformemente a questa formula, questo liquido si scalda per compressione quando la sua temperatura è maggiore di 4° , mentre si raffredda quando la sua temperatura è inferiore a 4° . Le variazioni di temperatura erano misurate con una pinza termoelettrica, una cui saldatura era immersa in un liquido e l'altra mantenuta a temperatura costante. I valori così trovati sono notevolmente vicini a quelli ottenuti con il calcolo della formula; la verifica è quindi buona. Joule ha pure sperimentato con l'olio di balena; in questo caso lo scarto tra la variazione di temperatura osservata e quella calcolata è un poco più grande rispetto all'acqua; tuttavia la verifica della formula di Clapeyron rimane ancora molto soddisfacente.

Notiamo che questa formula va bene anche per i solidi, poiché nel ragionamento fatto abbiamo introdotto alcune ipotesi restrittive. Alcune esperienze di verifica sono state tentate con questi corpi; esse presentano grandi difficoltà, supponendo la formula la pressione p uniforme in tutto il corpo, condizione questa quasi impossibile da realizzare nel caso dei solidi.

150. Note sui corpi che presentano un massimo di densità.

Generalmente il volume di un corpo aumenta in modo continuo con la temperatura; i casi in cui ciò non si verifica sono eccezioni poco numerose; era quindi naturale trascurarle, come abbiamo fatto, considerando solo il caso generale. Nello studio dei liquidi, tra i casi di corpi che presentano un massimo di densità, l'acqua assume una importanza eccezionale essendo il liquido più diffuso. Esaminiamo quindi quali conseguenze derivano dall'esistenza di un massimo di densità.

In primo luogo, lo stato di un tale corpo non è più completamente definito dalle variabili p e v , poiché per determinati valori dell'una o dell'altra di tali variabili possono corrispondere due valori della temperatura. Il metodo grafico di Clapeyron non può essere impiegato per rappresentare le trasformazioni che questo corpo subisce.

Si può tuttavia ancora rappresentare graficamente lo stato del corpo per mezzo di un punto dello spazio le cui coordinate sono i valori di p e v e T corrispondente allo stato considerato. Se

$$(10.0.57) \quad f(p, v, T) = 0$$

è la relazione fondamentale del corpo, il punto rappresentativo è posto sulla superficie Σ rappresentata da questa equazione. Quando il corpo si trasforma ritornando al suo stato iniziale, il punto rappresentativo descrive una curva chiusa su questa superficie. La proiezione di questa curva sul piano pv , per esempio quello orizzontale, è evidentemente la curva che si otterrebbe applicando la rappresentazione di Clapeyron.

151. Quando il corpo passa per il suo massimo di densità, la derivata del volume rispetto alla temperatura è nulla:

$$\frac{dv}{dT} = 0$$

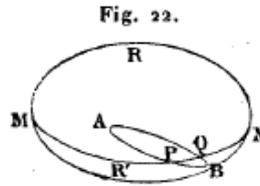
Derivando rispetto a T la relazione fondamentale 10.0.57, abbiamo

$$\frac{df}{dT} + \frac{df}{dv} \frac{dv}{dT} = 0$$

Di conseguenza, nel punto corrispondente al massimo di densità si ha

$$\frac{df}{dT} = 0$$

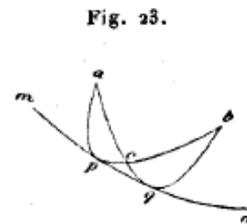
Il piano tangente alla superficie Σ in questo punto è quindi parallelo all'asse delle T , cioè è verticale. Il luogo MN dei punti di contatto di questi piani tangenti, per valori diversi di p e v , separa quindi la superficie Σ in due parti R e R' (fig. 22) che si proiettano l'una sull'altra sul piano pv . Può dunque succedere che le proiezioni delle due isoterme si intersechino, sebbene queste isoterme non si intersechino sulla superficie Σ .



Inoltre, alcune isoterme e adiabatiche potrebbero essere tangenti tra loro. Infatti l'intera linea, come APB , che interseca la curva MN , si proietta lungo una linea tangente alla proiezione di MN . Di conseguenza, l'adiabatica e l'isoterma che passano per il punto P sono tangenti nello stesso punto della proiezione di MN e sono quindi tangenti tra loro nella rappresentazione di Clapeyron.

152. Non possiamo più quindi dimostrare che una adiabatica e una isoterma si incontrano al più in un punto. La dimostrazione di questa proposizione introdotta al §107 è in difetto nel caso di cui ci occupiamo.

Il lavoro corrispondente a una trasformazione elementare è $p dv$, e il lavoro eseguito dal corpo, quando il suo punto rappresentativo descrive una curva chiusa $AQPB$ sulla superficie Σ , è uguale all'area della proiezione di questa curva presa con il segno $+ o -$, secondo il verso del movimento del punto rappresentativo sulla proiezione. Se la curva chiusa è intersecata dalla linea MN , essa dà come proiezione due curve chiuse $apca$ e $cbqc$ (fig. 23) descritte l'una nel verso diretto, l'altra in quello inverso.



Il lavoro compiuto dal corpo durante la trasformazione è allora la differenza delle aree limitate da queste curve. Può essere nullo e il ragionamento della § 107 che suppone questo lavoro positivo non è più applicabile. Una adiabatica e una isoterma possono quindi, in certi casi, intersecarsi in parecchi punti.

153. Le proprietà dimostrate alle sezioni § 107 e seguenti non erano sempre vere nel caso in cui il corpo considerato presenta un massimo di densità, la dimostrazione del teorema di Clausius fornita nel Capitolo VII si trova in difetto. Mostriamo che questo teorema è ancora applicabile.

Se supponiamo che il corpo considerato compia una trasformazione la cui curva rappresentativa sia interamente contenuta nell'una o nell'altra delle porzioni R o R' della superficie Σ , la proiezione di questa curva sul piano dv non presenta alcun punto singolare. Le proprietà delle isoterme e delle adiabatiche sono allora le stesse del caso in cui la rappresentazione grafica di Clapeyron è possibile, e, di conseguenza, il teorema di Clausius è applicabile a un ciclo chiuso, interamente contenuto in R o R' .

Quando il ciclo chiuso $AQPB$ (fig. 22) interseca la linea MN , lo si può considerare come composto dai cicli $AQPA$ e $BPQB$. Il primo è interamente contenuto nella porzione R della superficie Σ ; il secondo, nella porzione R' . Quindi, l'integrale $\int \frac{dQ}{T}$ è nullo quando lo si calcola lungo ciascuno di questi cicli. Esso deve quindi ancora essere nullo quando lo si calcola lungo il ciclo $AQPB$ formato dalla loro composizione.

154. Caso dei solidi.

Questa estensione del teorema di Clausius mostra che esso può essere applicato al corpo intero soddisfano le seguenti condizioni:

- (1) Esiste una relazione

$$f(p, v, T) = 0$$

tra le tre variabili che definiscono lo stato di un corpo; T rappresenta qui la temperatura assoluta; ma p e v possono rappresentare altre variabili oltre alla pressione e al volume specifico come le lettere designano normalmente. La nostra sola ipotesi è che queste due variabili, insieme a T , determinino completamente lo stato del corpo.

- (2) Il lavoro esterno elementare prodotto dall'unità di massa del corpo vale $p dv$.

Queste condizioni sono soddisfatte da un filo fissato ad una sua estremità e sottoposto ad una trazione.

Infatti, se m è la massa del filo e se indichiamo con mv la sua lunghezza, dove v rappresenta la lunghezza di una parte del filo di massa unitaria; v può essere chiamato la *lunghezza specifica* del filo. Indichiamo con $-p$ la forza di trazione esercitata sul filo. Esiste evidentemente una relazione tra la temperatura del filo, la sua lunghezza e il peso tensore, e di conseguenza tra T, v e p ; la prima condizione è quindi soddisfatta.

D'altra parte, per un incremento mdv della lunghezza del filo, il lavoro del peso tensore è $-pmdv$; di conseguenza, il lavoro della reazione del filo è $pmdv$. Il lavoro esterno prodotto da una massa unitaria è quindi pdv , e la seconda condizione è pure verificata.

155. Applicazione della formula di Clapeyron

Essendo applicabile il teorema di Clausius, lo sono pure le sue conseguenze.

Prendiamo la formula di Clapeyron

$$A \frac{dv}{dT} \delta p - \frac{C}{T} \delta T = 0$$

La maggior parte delle sostanze si allungano se riscaldate; $\frac{dv}{dT}$ è quindi generalmente positivo. Deriva allora dalla formula precedente che in generale

$$\frac{\delta T}{\delta p} > 0$$

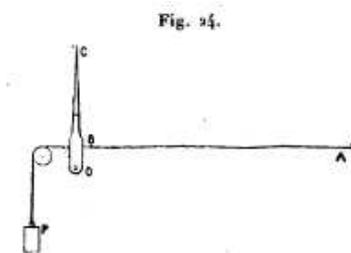
Quando il filo viene teso bruscamente, la variazione di p è negativa, poiché abbiamo rappresentato la tensione con una quantità negativa; δT deve essere allora negativo, cioè il filo si deve raffreddare quando viene tirato. È facile da verificare per mezzo di un filo metallico.

Se, al contrario, un filo si scalda quando lo si tende bruscamente, deriva dalla formula di Clapeyron che

$$\frac{dv}{dT} < 0$$

La materia del filo deve quindi contrarsi quando lo si scalda e, di conseguenza, la lunghezza deve diminuire.

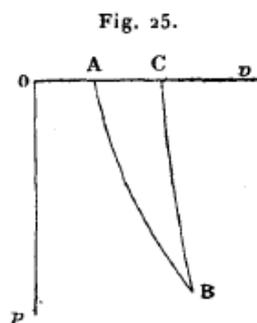
Gough, intorno al 1810, ha osservato che la temperatura di un tubo di caucciù nero, fortemente teso, cresce quando lo si tira di più. Conformemente alla conclusione precedente, Joule ha constatato che un filo formato da questa varietà di caucciù si accorcia se scaldato. È d'altra parte facile mostrare questa curiosa proprietà: si attacca in B , ad una leva OC (fig. 24), un tubo di caucciù nero con l'altra sua estremità A fissata; un peso P tende questo tubo. Quando lo si scalda, si vede la leva spostarsi nel senso che indica una diminuzione di lunghezza.



156. Rappresentazione del ciclo dell'esperienza di Edlund.

Quando si assumono come variabili indipendenti il peso tensore $-p$ e la lunghezza specifica v , le trasformazioni di un barra solida, sottoposta a tensione, possono essere rappresentate graficamente. Come applicazione, consideriamo l'esperienza di Edlund (§ 85).

Durante la prima fase dell'esperienza, quella in cui si tende il filo, il punto rappresentativo dello stato di questo filo descrive la curva AB (fig. 25), posta nella parte del piano corrispondente ai valori negativi di p e ai valori positivi di v . Quando si stacca bruscamente il peso tensore, il punto rappresentativo descrive una curva BC . Questa curva interseca l'asse v in un punto C più lontano rispetto al punto A dall'origine O , poiché, essendo la temperatura finale maggiore di quella iniziale, la lunghezza specifica del filo è aumentata. Se si lascia riprendere al filo il suo valore iniziale, il punto rappresentativo si sposta da C in A e il ciclo è chiuso.



Poiché il filo riprende il suo stato iniziale, la variazione della sua energia è nulla. Di conseguenza, dalla relazione della §60

$$dW + dU = d\tau + EdQ$$

che esprime il principio di equivalenza, deduciamo

$$\int d\tau + E \int dQ = 0$$

Le prime due fasi dell'esperienza rappresentate dalle curve AB e BC sono molto brevi, e il filo non assorbe né cede calore verso l'esterno; ma va segnalata una differenza importante tra queste due fasi. Nella fase AB , il peso tensore agisce, vi è lavoro esterno; la curva AB è una adiabatca; nella fase BC , non si ha alcun lavoro esterno; si trova dunque in condizioni analoghe a quelle dell'esperienza di Joule, nella quale il gas si espandeva senza produrre lavoro esterno e senza scambio di calore con il calorimetro.

In altre parole, BC è una curva isodinamica. Quando si toglie bruscamente il peso tensore, il filo si accorcia bruscamente, le sue diverse molecole acquistano moti più rapidi che sono prontamente annullati e trasformati di nuovo in calore da una specie di attrito interno.

Il lavoro fornito durante la fase AB dalle forze esterne ha come espressione $-\int pdv$, e, poiché p è negativo, questo lavoro ha un valore positivo τ . Lungo CA , il filo cede verso l'esterno una quantità di calore $C\delta T$, essendo C il calore specifico a pressione costante della materia di cui il filo è costituito e δT la diminuzione di temperatura quando il punto rappresentativo passa da C in A ; abbiamo quindi per la quantità di calore fornita al filo $-C\delta T$, e la relazione precedente diviene

$$\tau - EC\delta T = 0$$

Questa uguaglianza non è altro che il quoziente tra l'uguaglianza ottenuta alla § 85 e la massa m del filo. Infatti, $m\tau$ è il lavoro totale compiuto dalle forze esterne, cioè $p\varepsilon$, essendo ε l'allungamento del filo; inoltre, mC è la capacità calorifica a del filo.

VAPORI SATURI

157. Vapori saturi

Consideriamo l'unità di massa di un liquido racchiuso in un contenitore chiuso da un pistone; se solleviamo questo pistone, una parte del liquido vaporizza, e, se lo si mantiene a temperatura costante, la pressione del vapore conserva lo stesso valore, purché il liquido non sia completamente trasformato in vapore, in altre parole, purché il vapore rimanga *saturo*.

Quando la temperatura varia la pressione cambia, ma per ogni temperatura assume un valore costante per ogni volume v occupato dal sistema formato dal liquido e dal vapore. Questa pressione, detta *tensione massima*, è quindi funzione unicamente della temperatura. Se trascuriamo l'azione del peso, essa avrà lo stesso valore in tutti i punti del liquido e del vapore, e la relazione fondamentale del sistema si riduce a

$$p = f(T)$$

L'esistenza di questa relazione permette di rappresentare completamente lo stato del sistema per mezzo di due delle variabili p, v, T . D'altra parte, il lavoro esterno compiuto dal sistema all'aumentare del volume di dv è evidentemente $-pdv$. Di conseguenza, i principi fondamentali della Termodinamica e le relazioni che se ne ricavano sono applicabili al sistema formato da un liquido e dal suo vapore.

158. Espressione dell'entropia di un sistema composto da un liquido e il suo vapore.

Consideriamo sempre la massa unitaria del sistema; se indichiamo con m la massa del vapore formato, $1 - m$ è quella del liquido. Indichiamo con λ il volume specifico di questo liquido e con σ quello del suo vapore. Abbiamo, tra queste quantità e il volume v occupato dalla massa unitaria del sistema, la relazione

$$v = m\sigma + (1 - m)\lambda$$

da cui ricaviamo

$$(11.058) \quad v - \lambda = m(\sigma - \lambda)$$

Prendiamo v e T come variabili indipendenti. L'espressione della funzione caratteristica di M. Massieu (§ 126) è allora

$$H = TS - U$$

e, dalle proprietà di questa funzione, si ha

$$\frac{dH}{dv} = Ap$$

Ma, essendo p , nel caso che trattiamo, unicamente funzione della temperatura, l'integrazione dei due membri di questa uguaglianza dà

$$H = Apv + \psi(T)$$

D'altra parte, la funzione $\psi(T)$ introdotta da questa integrazione è assolutamente arbitraria, ed è permesso aggiungere al secondo membro dell'espressione precedente una funzione qualsiasi della temperatura, per esempio $-Ap\lambda$, poiché il volume specifico del liquido λ dipende da T e non da v ; possiamo quindi scrivere

$$H = Apv + \psi(T) - Ap\lambda$$

o

$$H = Ap(v - \lambda) + \psi(T)$$

Da questa espressione di H è facile dedurre quella dell'entropia S , poiché quest'ultima funzione è la derivata di H rispetto a T ; abbiamo

$$S = \frac{dH}{dT} = Ap'(v - \lambda) - Ap\lambda' + \psi'(T)$$

o, tenendo conto della relazione 11.058,

$$(11.059) \quad S = Ap'm(\sigma - \lambda) - Ap\lambda' + \psi'(T)$$

dove le lettere accentate rappresentano le derivate rispetto alla temperatura delle corrispondenti quantità.

159. Calore latente di vaporizzazione di un liquido.

Se $dQ = Ldm$ è la quantità di calore necessaria per trasformare in vapore una massa dm di liquido, il vapore restante saturo e la temperatura conservano lo stesso valore, il fattore L è, per definizione, il *calore latente di vaporizzazione* del liquido. L'espressione 11.0.59 dell'entropia, benché contenga una funzione arbitraria, permette di determinarne il valore.

Abbiamo infatti, per la variazione di entropia che si produce nella trasformazione,

$$dS = \frac{dQ}{T} = \frac{Ldm}{T}$$

La temperatura rimane costante, e dS è la variazione dell'entropia corrispondente ad una variazione dv della variabile v . Tra le quantità che compaiono nell'espressione 11.0.59 m è la sola che non dipende unicamente dalla temperatura. È quindi la sola che varia quando la temperatura rimane costante; di conseguenza, abbiamo

$$dS = Ap'(\sigma - \lambda) dm$$

e, uguagliando i due valori di dS , si ha

$$(11.0.60) \quad L = Ap'T(\sigma - \lambda)$$

Questa formula è spesso indicata sotto il nome di *formula di Clapeyron*.

160. Verifica sperimentale della formula di Clapeyron.

La verifica sperimentale di questa formula costituisce una verifica, indiretta ma tuttavia molto probante, dei principi fondamentali della Termodinamica che l'hanno determinata; a questo titolo queste verifiche sono molto importanti.

La più semplice consiste nel misurare separatamente ciascuna delle quantità $L, A, T, \sigma, \lambda, p$; conoscendo i valori di p per diverse temperature, si deduce la funzione che lega p a T , e mediante derivazione a p' ; rimane solo da verificare l'uguaglianza dei valori numerici dei due numeri della formula.

La misura più delicata è quella del volume specifico σ del vapore saturo. Nel 1861, MM. Fairbain e Tate¹ hanno operato sull'acqua; recentemente, e con due metodi molto raffinati, M. Pérot² ha determinato il volume specifico del vapore d'acqua e del vapore dell'etere saturi. Quest'ultimo scienziato si è servito della formula 11.0.60 per calcolare l'equivalente meccanico del calore; i valori che ha ottenuto sono vicini a 424. Determinando le diverse quantità che intervengono nella formula sullo stesso campione d'etere, ha trovato 424,67. La debole differenza tra questi due valori e quelli dati dalle ultime esperienze di M. Joule e di M. Rowland confermano l'esattezza di Clapeyron.

MM. Cailletet e Mathias³ avendo determinato la densità dell'etilene, del protossido d'azoto, dell'anidride carbonica e dell'acido solforoso allo stato liquido e allo stato di vapore saturo, noti λ e σ . M. Mathias⁴ ha completato queste ricerche misurando il calore latente di vaporizzazione delle ultime tre sostanze, e ha trovato il più completo accordo tra i risultati di queste misure e i valori forniti dalla formula di Clapeyron.

161. M. Bertrand ha fatto uso di un altro modo di verifica di cui presentiamo il principio.

Se, nella formula di Clapeyron, trascuriamo il volume specifico λ del liquido rispetto al volume specifico σ del suo vapore saturo, che è sempre molto maggiore di λ quando il liquido non si trova vicino al punto critico, si ha

$$L = Ap'T\sigma$$

Ne deduciamo

$$(11.0.61) \quad \frac{p'}{p} = \frac{1}{AT} \frac{L}{p\sigma}$$

Di conseguenza, se possiamo conoscere L e $p\sigma$ in funzione di T , l'uguaglianza precedente ci darà, per integrazione, il valore di $\log p$ in funzione di T . Un semplice calcolo permetterà allora di trovare i valori della pressione corrispondenti a diverse temperature. Il loro confronto con i risultati ottenuti dalla misura diretta delle tensioni massime dei vapori servirà come verifica della formula di Clapeyron.

162. M. Bertrand ha verificato che per il vapor acqueo⁵ il quoziente

$$\frac{p\sigma}{T + 127}$$

¹Ann. de Chim. et de Phys., 3^e serie, t. LXII, p.249

²Ann. de Chim. et de Phys., 6^e serie, t. XIII, 1888, p. 145

³Ann. de Phys., 2^e serie, t. V, 1886, p. 549, e t. VI, 1887, p. 414

⁴Ann. de Chim. et de Phys., 6^e serie, t. XXI, 1890, p. 69

⁵Bertrand, Termodinamica, p. 155

è significativamente costante e uguale a 2,47. Si può quindi scrivere per questo vapore

$$p\sigma = R(T + \mu)$$

con R e μ costanti.

D'altra parte, dalle esperienze di Regnault, la quantità di calore che bisogna fornire a 1^{kg} di acqua presa alla temperatura del ghiaccio fondente per trasformarlo completamente in vapore alla temperatura t del termometro centigrado è

$$606,5 + 0,305t$$

Se da questa quantità togliamo quella servita a far passare l'acqua liquida da 0° a t° , otteniamo

$$L = 606,5 - 0,695t$$

o, introducendo la temperatura assoluta,

$$L = 606,5 - 0,695(T - 273)$$

o, indicando le costanti numeriche mediante lettere,

$$L = \alpha - \beta T$$

Introduciamo questa espressione di $p\sigma$ e di L nella relazione 11.0.61; si ha

$$\frac{p'}{p} = \frac{\alpha - \beta T}{ART(T + \mu)}$$

Il secondo membro di questa uguaglianza, essendo una frazione razionale, si può scomporre in una somma di frazioni semplici:

$$\frac{p'}{p} = \frac{\gamma}{T} - \frac{\delta}{T + \mu}$$

Mediante integrazione, otteniamo

$$\log p = \gamma \log T - \delta \log(T + \mu) + \log G$$

e, passando dai logaritmi ai numeri,

$$p = \frac{GT\gamma}{(T + \mu)^\delta}$$

con G costante.

I valori di p dato da questa formula concordano perfettamente con i valori trovati da Regnault.

163. M. Bertrand ha pure constatato⁶ che per tutti i corpi sui quali sono state fatte misure il rapporto $\frac{p\sigma}{L}$ è una funzione lineare di T :

$$\frac{p\sigma}{L} = R(T - \mu)$$

La relazione 11.0.61 diviene allora

$$\frac{p'}{p} = \frac{1}{ART(T - \mu)} = \frac{\delta}{T - \mu} - \frac{\delta}{T}$$

o

$$\delta = \frac{1}{AR\mu}$$

Ne deduciamo

$$\log p = \delta \log T - \delta \log T + \log G$$

e

$$(11.0.62) \quad p = G \left(\frac{T - \mu}{T} \right)^\delta$$

I valori dedotti da questa formula mostrano un accordo molto soddisfacente con quelli che si ottengono dalle misure dirette. 164. Per uno stesso corpo si possono assegnare a δ valori molto diversi senza che la formula

precedente cessi di essere in accordo con l'esperienza. M. Bertrand ha spiegato questo fatto singolare.

Notiamo che il valore dell'espressione

$$\left(1 - \frac{x}{m} \right)^m$$

per m infinito, è e^{-x} . Di conseguenza, a partire da un valore di m sufficientemente grande, i valori di questa espressione differiscono molto poco quando si farà crescere m . Il secondo membro della formula 11.0.62 si può scrivere

$$G \left(1 - \frac{\mu\delta}{T} \right)^\delta$$

⁶Bertrand, loc. cit., p. 163

o, dal valore di δ

$$G \left(1 - \frac{AR}{T} \right)^\delta$$

D'altra parte, essendo sia A che R piccoli, la quantità δ deve essere grande. Ne risulta quindi che è possibile assumere per δ due valori molto diversi, purché siano grandi, senza che i valori corrispondenti di p cessino di avere un numero di decimali comuni e, quindi, di essere in accordo con l'esperienza.

165. Per l'anidride carbonica, l'alcool e il mercurio, il rapporto $\frac{p\delta}{T}$ è praticamente costante entro certi limiti di temperatura. In questo caso,

$$\frac{p'}{p} = \frac{\delta}{T}$$

essendo δ una costante, e si ha per la pressione

$$p = GT^\delta$$

M. Bertrand ha verificato che, nei limiti di temperatura per i quali è stata determinata, questa formula concorda con l'esperienza.

166. Determinazione della funzione arbitraria che entra nell'espressione dell'entropia.

Lo studio dei vapori saturi porta ad altre verifiche dei principi fondamentali della Termodinamica. Queste verifiche esigono la conoscenza della funzione ψ che figura nell'espressione 11.0.59 dell'entropia, determiniamo dapprima questa funzione.

Supponiamo una massa unitaria di liquido soggetta ad una pressione uguale a quella del suo vapore saturo, alla stessa temperatura T . Facciamo crescere la temperatura di dT e nello stesso tempo facciamo variare il volume v occupato dal liquido in modo che la pressione divenga quella del vapore saturo alla temperatura $T + dT$. In queste condizioni alcune parti del liquido non vaporizzano.

La quantità di calore fornita al liquido durante questa operazione vale

$$dQ = T ds$$

essendo ds la variazione dell'entropia del liquido. È evidente che otterremo s ponendo $m = 0$ nell'espressione 11.0.59 dell'entropia S di un sistema composto da una massa m di vapore saturo e da una massa $1 - m$ di liquido; abbiamo quindi

$$s = -Ap\lambda' + \psi'(T)$$

e, di conseguenza, poiché p e ψ' sono funzioni della sola T ,

$$ds = -Ap'\lambda'dT + \psi''(T)dT - Apd\lambda'$$

Ma, i liquidi sono poco comprimibili, e la variazione che subisce un dato volume di questi corpi quando si fa variare simultaneamente la temperatura e la pressione può essere confusa con quella che subirebbe se variasse solo la temperatura. Di conseguenza, λ' , che è la derivata del volume specifico λ rispetto a T , essendo la pressione variabile, può essere considerata come proporzionale al coefficiente di dilatazione del liquido a pressione costante. Questo coefficiente varia molto poco con la temperatura, così come λ' ; possiamo quindi trascurare il termine ds che contiene come fattore il differenziale $d\lambda'$ di questa grandezza. Si ha allora

$$ds = -Ap'\lambda'dT + \psi''(T)dT$$

Introduciamo questa espressione in dQ ; otteniamo

$$dQ = -Ap'\lambda'dT + \psi''(T)TdT$$

Se poniamo

$$dQ = kdT$$

il coefficiente k sarà il calore specifico del liquido sottoposto alla pressione del vapore saturo, e avremo

$$(11.0.63) \quad k = -Ap'\lambda'T + T\psi''(T)$$

167. Cerchiamo un'altra espressione per k .

Abbiamo, in generale, assumendo p e T come variabili,

$$ds = \frac{ds}{dT}dT + \frac{ds}{dp}dp$$

e, di conseguenza,

$$kdT = dQ = Tds = T \frac{ds}{dT}dT + T \frac{ds}{dp}dp$$

Da questa espressione di dQ risulta che $T \frac{ds}{dT} dT$ è la quantità di calore necessaria per innalzare di dT la temperatura della massa unitaria del liquido, a pressione costante; $T \frac{ds}{dT}$ è quindi il calore specifico C del liquido a pressione costante; possiamo quindi scrivere

$$kdT = C dT + T \frac{ds}{dp} dp$$

Ma abbiamo sottolineato (§ 148) che le proprietà della funzione H' di M. Massieu portano all'uguaglianza

$$\frac{dS}{dp} = -A \frac{dv}{dT}$$

di conseguenza, avremo, indicando l'entropia con s e il volume specifico con λ ,

$$\frac{ds}{dp} = -A \frac{d\lambda}{dT}$$

Per i motivi indicati nel precedente paragrafo, la derivata $\frac{d\lambda}{dT}$, che è rigorosamente proporzionale al coefficiente di dilatazione del liquido a pressione costante, può essere confusa con λ' ; abbiamo allora

$$\frac{ds}{dp} = -A\lambda'$$

Riprendiamo le variabili v e T . dp è un differenziale totale; ma, siccome la pressione dipende solo dalla temperatura nelle condizioni in cui ci siamo posti, abbiamo semplicemente

$$dp = \frac{dp}{dT} dT = p' dT$$

Portando questo valore in kdT , dividendo poi i due membri dell'uguaglianza ottenuta per dT , si ha

$$k = C - ATp'\lambda'$$

168. Per avere la relazione che determina ψ , rimane da eguagliare questo valore di k con il valore 11.0.63 precedentemente trovato; otteniamo, dopo l'eliminazione del termine $ATp'\lambda'$ che è presente nelle due espressioni di k ,

$$C = T\psi''(T)$$

da cui

$$\psi''(T) = \frac{C}{T}$$

Se ammettiamo che C non dipende dalla temperatura, ipotesi sufficientemente realizzata dai liquidi, abbiamo, per integrazione dei due membri dell'uguaglianza precedente,

$$\psi' = C \log T$$

e, con una nuova integrazione,

$$\psi = C(T \log T - T)$$

169. Espressione approssimata delle funzioni H, H', S, U

Sostituiamo ψ con questo valore nell'espressione trovata alla sezione §158 per la funzione H ; otteniamo

$$H = Ap(v - \lambda) + C(T \log T - T)$$

o, tenendo conto della relazione 11.0.58,

$$(11.0.64) \quad H = Apm(\sigma - \lambda) + C(T \log T - T)$$

Per l'entropia, abbiamo

$$S = Ap'm(\sigma - \lambda) - Ap\lambda' + C \log T$$

Ma, essendo λ' sempre piccola, il termine che contiene questa quantità come fattore può essere spesso trascurato rispetto ad altri; facendo questa approssimazione si ha

$$S = Ap'm(\sigma - \lambda) + C \log T$$

o ancora,

$$(11.0.65) \quad S = \frac{L}{T}m + C \log T$$

poiché, dalla formula di Clapeyron,

$$\frac{L}{T} = Ap'(\sigma - \lambda)$$

Le funzioni H ed S sono note, e l'energia interna del sistema si deduce dalla relazione

$$H = TS - U$$

che serve come definizione della funzione caratteristica H (§126); abbiamo quindi

$$U = Lm + CT \log T - Apm(\sigma - \lambda) + C(T \log T - T)$$

o

$$U = Lm + CT - Apm(\sigma - \lambda)$$

In alcune applicazioni si impone la scelta delle variabili p e T ; allora è utile conoscere la funzione caratteristica H' :

$$H' = H - Apv$$

Dalla relazione 11.0.58 della § 158, abbiamo

$$v = m(\sigma - \lambda) + \lambda$$

di conseguenza, sostituendo v con questo valore e H con l'espressione 11.0.64, otteniamo

$$H' = Apm(\sigma - \lambda) + C(T \log T - T) - Apm(\sigma - \lambda) - Apv\lambda$$

o, semplificando,

$$H' = -Apv\lambda + C(T \log T - T)$$

170. Espansione adiabatica di un vapore saturo.

Quando si aumenta bruscamente il volume di un contenitore con un liquido e il suo vapore saturo, la pressione diminuisce. È un fatto sperimentale, poiché a priori non è inverosimile che la pressione possa aumentare; in tutti i casi, per alcuni vapori non è stato constatato aumento di pressione.

Essendo la pressione di un vapore una funzione crescente della temperatura, quest'ultima deve decrescere contemporaneamente alla pressione. Questo abbassamento di temperatura tende a produrre una condensazione del vapore; al contrario, la diminuzione di pressione tende a produrre una nuova quantità di vapore. Quale di questi due effetti contrari si produrrà? Vi sarà condensazione o vaporizzazione? È un aspetto che si può prevedere con le relazioni trovate in precedenza.

L'aumento di volume è supposto rapido e quindi la trasformazione si può considerare come adiabatica. L'entropia del sistema rimane allora costante e, dall'espressione 11.0.65 di questa funzione, abbiamo

$$\frac{L}{T}m + C \log T = \text{cost}$$

Da questa relazione, differenziando, otteniamo

$$\frac{L}{T}m + m \frac{d}{dT} \left(\frac{L}{T} \right) + C \frac{dT}{T} = 0$$

La variazione di temperatura è negativa per quanto abbiamo detto. Il coefficiente $\frac{L}{T}$ di dm è positivo.

Di conseguenza, dm ha lo stesso segno del coefficiente di dT ; in altre parole, vi è vaporizzazione o condensazione a seconda che

$$\frac{C}{T} + m \frac{d}{dT} \left(\frac{L}{T} \right)$$

è positivo o negativo.

Il primo termine di questa somma è essenzialmente positivo. Il calore latente di vaporizzazione L si può in genere rappresentare con una formula del tipo

$$L = \alpha - \beta T$$

dove α è una costante positiva e β una costante positiva o negativa. Da questa formula si ha

$$\frac{L}{T} = \frac{\alpha}{T} - \beta$$

e, di conseguenza,

$$\frac{d}{dT} \left(\frac{L}{T} \right) = -\frac{\alpha m}{T^2}$$

La somma considerata è quindi la differenza

$$(11.0.66) \quad \frac{C}{T} - \frac{\alpha m}{T^2}$$

di due quantità positive; quindi, in base alla natura del liquido, può essere positiva o negativa.

171. Nel caso in cui la massa unitaria del corpo considerato sia allo stato di vapore saturo, è necessario porre nelle nostre formule $m = 1$. La differenza precedente diviene allora

$$\frac{C}{T} - \frac{\alpha}{T^2}$$

Si si effettua il calcolo per il vapore acqueo si trova un valore negativo; il vapore acqueo allo stato di saturazione deve quindi condensarsi per espansione. È quanto Hirn⁷ ha constatato sperimentalmente.

Per il vapore d'etere questa differenza è, al contrario, positiva; di conseguenza, quando si aumenta il volume occupato dal vapore d'etere saturo, questo vapore cessa di essere saturo; esso è *surriscaldato*.

Questa conseguenza non sarà facile da verificare sperimentalmente. Ma è facile vedere, riprendendo il ragionamento del precedente paragrafo, che, se un vapore si surriscalda per espansione, deve condensarsi per compressione. Hirn⁸ ha mostrato che avveniva così.

Quando il vapore saturo è a contatto con il liquido che lo ha prodotto, il valore di m interviene nel segno della differenza (11.0.66). Sarà quindi possibile, con i corpi che, come il vapore acqueo, si condensano per espansione con $m = 1$, ottenere una condensazione per compressione per un valore di m inferiore a

$$m = \frac{CT}{\alpha}$$

valore che annulla la differenza considerata.

Per motivi analoghi la temperatura deve influire sul modo in cui avviene la condensazione. Si è potuto calcolare per alcuni vapori la temperatura alla quale si ha inversione nei fenomeni risultanti da una compressione o da una espansione. Ma finora nessun lavoro sperimentalmente è stato fatto su questo aspetto.

Sebbene vi sia una certa esattezza in queste ultime conseguenze, le esperienze di Hirn sul vapore acqueo e il vapore di etere sono nuove prove dell'esattezza dei principi che ci hanno permesso di prevederne i risultati.

⁷Bull. de la Société industr. de Nulhouse, n° 133

⁸Cosmos del 10 aprile 1863

ESTENSIONE DEL TEOREMA DI CLAUSIUS

172. Due definizioni di reversibilità.

Quando un sistema Σ è in presenza di sorgenti di calore, una trasformazione che fa passare questo sistema da uno stato A a uno stato B è reversibile quando le condizioni seguenti sono soddisfatte:

- (1) Il sistema può ritornare da B a A passando per tutti gli stati intermedi per i quali è passato andando da A a B ;
- (2) In questa trasformazione inversa, la quantità di calore assorbita dal sistema da ciascuna delle sorgenti è uguale e di segno contrario a quella che è assorbita dalla *stessa* sorgente durante la trasformazione diretta.

Come abbiamo visto (§ 37), le trasformazioni adiabatiche e isoterme, per le quali la temperatura è quella di una delle sorgenti di calore, sono le sole che soddisfano a queste condizioni; sono pertanto le sole trasformazioni reversibili.

Ma, in una grande quantità di applicazioni, non si tiene conto delle sorgenti di calore con le quali il sistema scambia calore, e si chiama *trasformazione reversibile* ogni trasformazione che soddisfa alla prima condizione; conviene quindi distinguere questi due tipi di reversibilità.

Chiameremo trasformazione *completamente reversibile* quella che soddisfa ad entrambe le condizioni; se è soddisfatta soltanto la prima, diremo che la trasformazione è *reversibile rispetto al sistema stesso*.

173. Nuovo enunciato del teorema di Clausius

In tutti i casi che sono stati esaminati nel Capitolo precedente, lo stato del sistema è completamente definito quando si conosce la pressione p e il volume specifico v (o due variabili analoghe). Una trasformazione qualunque corrispondente a una variazione qualunque di p e di v è sempre possibile, a condizione di assorbire calore da una sorgente calda o di cederne a una sorgente fredda. Un ciclo qualsiasi può quindi essere percorso in un senso o nell'altro, purché gli scambi di calore possano effettuarsi con due sorgenti poste a temperature opportune. In queste condizioni, un ciclo qualsiasi è reversibile rispetto al sistema stesso; al contrario, i cicli di Carnot sono i soli cicli completamente reversibili (cioè reversibili nel senso che abbiamo attribuito a questo termine).

Abbiamo in precedenza enunciato il teorema di Clausius (§ 120) secondo il quale l'integrale

$$\int \frac{dQ}{T}$$

su un ciclo chiuso qualsiasi deve essere nullo. Ma, da quanto detto, abbiamo considerato finora solo cicli reversibili rispetto al sistema stesso.

Così si enuncia spesso il teorema di Clausius: Per tutti i cicli chiusi reversibili, l'integrale $\int \frac{dQ}{T}$ è nullo.

174. Estensione del teorema di Clausius.

Ma in una grande quantità di fenomeni, come la dissociazione, i fenomeni elettrici, due variabili indipendenti non bastano a fissare lo stato del sistema. Per alcuni corpi, i fluidi in movimento e i solidi, per esempio, la pressione p non ha lo stesso valore in tutti i punti e il suo valore in ogni punto è diverso in base alla direzione considerata. In altri casi, la temperatura T del sistema non è uniforme e l'integrale del teorema di Clausius non ha più un significato preciso. Infine, si possono immaginare fenomeni non reversibili rispetto al sistema stesso: così, se si provoca la solidificazione dello zolfo in sopraffusione progettando un cristallo di questo corpo, il fenomeno è evidentemente irreversibile, poiché è impossibile fondere zolfo alla temperatura alla quale si è provocato la sua solidificazione e, di conseguenza, riportare lo zolfo al suo stato iniziale facendolo passare per i suoi stati intermedi.

Cosa diventa allora il teorema di Clausius in questi casi diversi ai quali non si applica la dimostrazione del Capitolo VIII? Clausius ha dimostrato che: *Per tutti i cicli chiusi reversibili, l'integrale $\int \frac{dQ}{T}$ è nullo; per ogni ciclo chiuso irreversibile, questo integrale è negativo.* Beninteso, nella seconda dell'enunciato, l'irreversibilità deriva non solo dagli scambi di calore con le sorgenti, ma anche dal sistema stesso.

175. Difficoltà sollevate dall'estensione del teorema di Clausius.

Ma la dimostrazione di Clausius, come quella degli scienziati che hanno affrontato questo tema complesso, solleva parecchie obiezioni che M. Bertrand, con la sua grande autorità, ha con precisione formulato nel suo Lavoro sulla Termodinamica¹.

La più grave è quella relativa alla temperatura, poiché, se la temperatura del sistema non è uniforme, l'integrale di Clausius non ha più, così come abbiamo fatto osservare in precedenza, significato preciso.

La seconda deriva dal fatto che la quantità indicata da p , in genere la pressione, cessa di avere un senso definito quando questa quantità non ha lo stesso valore in tutti i punti del sistema e per tutte le direzioni attorno a questo punto.

Tuttavia, è possibile dare una dimostrazione generale del teorema di Clausius al riparo da queste obiezioni. Per far decadere la prima, dovremo avere cura di ben definire ciò che si deve intendere con $\int \frac{dQ}{T}$. Quanto alla seconda, la nostra dimostrazione non potrà dare adito a nulla, poiché non faremo alcuna ipotesi restrittiva sulla variabile p , che non interverrà in questa dimostrazione.

176. Significato dell'integrale di Clausius.

Supponiamo dapprima che il sistema considerato Σ sia composto da n sistemi $\Sigma_1, \Sigma_2, \dots, \Sigma_n$ per ognuno dei quali la temperatura è uniforme. Siano T_1, T_2, \dots, T_n le loro rispettive temperature, e dQ_1, dQ_2, \dots, dQ_n le quantità di calore che assorbono durante una trasformazione elementare. Il modo più naturale di generalizzare il teorema di Clausius è quello di prendere per $\int \frac{dQ}{T}$ la somma

$$\int \frac{dQ_1}{T_1} + \int \frac{dQ_2}{T_2} + \dots + \int \frac{dQ_n}{T_n}$$

degli integrali relativi ai sistemi $\Sigma_1, \Sigma_2, \dots, \Sigma_n$ la cui unione determina il sistema Σ .

Tuttavia, questa somma si può interpretare in due modi diversi. Infatti, la quantità di calore assorbita dal sistema Σ_1 può essere completamente fornita da sorgenti esterne al sistema totale Σ oppure assorbita in parte da sorgenti di questo tipo e in parte da altri sistemi $\Sigma_2, \dots, \Sigma_n$ che compongono Σ . In quest'ultimo caso, è necessario precisare se dQ_1 rappresenta la totalità del calore assorbito dal sistema Σ_1 oppure la parte di questo calore che è fornito da corpi esterni al sistema Σ . Ma vedremo che, qualunque sia l'interpretazione adottata, il teorema di Clausius è esatto.

Passiamo ora al caso di un sistema nel quale la temperatura varia in modo continuo da un punto ad un altro. Se scomponiamo questo sistema in una infinità di sistemi piccoli, possiamo considerare la temperatura come uniforme in ognuno dei sistemi componenti e siamo ricondotti al caso precedente. Per ognuno di questi sistemi elementari, prenderemo $\int \frac{dQ}{T}$ come ciclo chiuso e sommeremo tutti questi integrali per l'intero sistema. Possiamo quindi rappresentare l'integrale di Clausius con

$$\iint \frac{dQ}{T}$$

indicando così la necessità di integrare due volte, una estesa a tutti gli elementi del ciclo di ogni sistema elementare, l'altra estesa a tutti gli elementi del sistema complessivo.

Due interpretazioni, sono ancora possibili per il valore dQ ; nell'uno e nell'altro, il risultato è lo stesso.

177. Lemma.

Un lemma è necessario per la dimostrazione.

Consideriamo un sistema Σ isolato dal punto di vista termico e composto di $n+p$ sistemi parziali diversi. Si suppone che lo stato di n tra loro A_1, A_2, \dots, A_n dipenda solo dalle due variabili p e v ; e, di conseguenza, questi sistemi sono del tipo di quelli che abbiamo prima considerato. I teoremi dimostrati sono quindi applicabili e ognuno di essi possiede una entropia. Quanto ai p altri sistemi B_1, B_2, \dots, B_n , li supporremo di natura diversa e, di conseguenza, non possiamo parlare della loro entropia.

Siano S_1, S_2, \dots, S_n i valori dell'entropia dei sistemi A a un dato momento t . Facciamo subire al sistema Σ una trasformazione tale che all'istante t' i sistemi B riprendano lo stesso stato dell'istante t e che le entropie dei sistemi A siano S'_1, S'_2, \dots, S'_n .

Dico che si ha

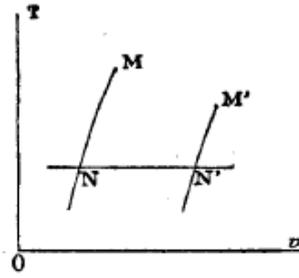
$$S'_1 + S'_2 + \dots + S'_n > S_1 + S_2 + \dots + S_n$$

La disuguaglianza sarà evidente se i sistemi B non subiranno alcuna trasformazione, poiché si potrà allora considerare solo il sistema Σ' formato dai sistemi A , ed è stato già dimostrato (§122) che, per un tale sistema, l'entropia cresce costantemente. Mostriamo che essa non è invertita nel caso generale.

178. Rappresentiamo lo stato del sistema A_1 con un punto le cui coordinate sono T_1 e v_1 ; siano M e M' (fig. 26) le posizioni di questo punto nell'istante t e nell'istante t' .

¹Cap. XII, p. 265

Fig. 26.



Tracciamo per questi punti due adiabatiche MN e $M'N'$ e le intersechiamo con una isoterma NN' . Possiamo riportare il sistema A_1 al suo stato iniziale con una serie di trasformazioni tali che il suo punto rappresentativo descriva il percorso $M'N'MN$. Queste trasformazioni sono adiabatiche o isoterme e quindi reversibili, e per ogni trasformazione elementare abbiamo

$$dS_1 = \frac{dQ_1}{T_1}$$

Siccome le variazioni di calore avvengono solo da N' a N , la variazione di entropia risultante dall'insieme delle trasformazioni è $\frac{Q_1}{T_0}$, essendo T_0 la temperatura dell'isoterma e Q_1 la quantità di calore che A_1 assorbe quando il suo punto rappresentativo si muove su questa linea, calore che si può supporre fornito da una sorgente α alla temperatura T_0 . Ma lo stato di A_1 è definito da due variabili e pertanto la variazione della sua entropia, quando questo sistema passa da uno stato ad un altro, non dipende dal modo in cui avviene il passaggio. Essendo l'entropia S'_1 nello stato finale e S_1 nello stato iniziale, la variazione di entropia è $S_1 - S'_1$ quando si riporta A_1 dallo stato finale allo stato iniziale, qualunque siano le trasformazioni effettuate a tale scopo. Abbiamo quindi

$$\frac{Q_1}{T_0} = S_1 - S'_1$$

e, di conseguenza,

$$Q_1 = T_0 (S_1 - S'_1)$$

179. Possiamo, per trasformazioni dello stesso tipo, riportare al loro stato iniziale tutti i sistemi A . Siccome la temperatura T_0 dell'isoterma è assolutamente arbitraria, la si può supporre uguale per tutti i sistemi. In una parola, si può ammettere che le quantità di calore necessarie per riportare tutti i sistemi A al loro stato iniziale sono assorbite dalla stessa sorgente α ; la quantità di calore fornita da questa sorgente è

$$(12.0.67) \quad Q = \sum Q_1 = T_0 (S_1 + S_2 + \dots + S_n - S'_1 - S'_2 - \dots - S'_n)$$

Essendo i sistemi A ricondotti al loro stato iniziale, lo è pure l'intero sistema Σ , poiché, per ipotesi, i sistemi B si trovano nello stesso stato negli istanti t e t' . Se quindi consideriamo le trasformazioni compiute nell'intervallo di tempo $t' - t$ e quelle che sono state effettuate per riportare i sistemi A al loro stato iniziale, il loro insieme farà descrivere a tutti i corpi del sistema Σ un ciclo chiuso. Di conseguenza, l'energia interna di questi corpi non varia e il principio di equivalenza applicato a questo ciclo ci fornisce la relazione

$$(12.0.68) \quad EQ + \tau = 0$$

essendo Q il calore assorbito dall'esterno e τ il lavoro delle forze esterne al sistema Σ durante l'insieme delle trasformazioni.

Il nostro ciclo si compone di due parti. La prima parte è percorsa dal sistema nell'intervallo di tempo che è compreso tra i tempi t e t' ; al termine di questa prima parte, i sistemi B sono riportati al loro stato iniziale, ma non i sistemi A . Nella seconda parte del ciclo, i sistemi B non subiscono alcuna trasformazione.

Durante la prima parte del ciclo, il sistema Σ è supposto isolato dal punto di vista termico e non assorbe né cede calore all'esterno. La quantità Q , che compare nella relazione 12.0.68, si riduce pertanto al calore assorbito dall'esterno nella seconda parte del ciclo e che è definito dalla relazione 12.0.67.

Questo calore è assorbito da una sola sorgente; di conseguenza, da uno degli enunciati di Carnot (§101), non si può avere produzione di lavoro esterno. Il lavoro τ fornito al sistema non può quindi avere un valore negativo; è positivo o nullo. Dalla relazione 12.0.68, la quantità Q non può pertanto risultare positiva. Abbiamo allora

$$S_1 + S_2 + \dots + S_n - S'_1 - S'_2 - \dots - S'_n \leq 0$$

e, di conseguenza,

$$S'_1 + S'_2 + \dots + S'_n \geq S_1 + S_2 + \dots + S_n$$

180. Teorema di MM. Poitier e Pellat

Questo lemma permette di dimostrare immediatamente una modifica al teorema di Clausius proposta dai MM. Poitier e Pellat: *Quando un sistema di corpi C subisce trasformazioni reversibili o irreversibili che lo riportano al suo stato iniziale, si ha*

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} + \dots + \frac{Q_n}{T_n} \leq 0$$

essendo Q_1, Q_2, \dots, Q_n le quantità di calore cedute al sistema dalle sorgenti $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n$ con le quali è messo in rapporto, e T_1, T_2, \dots, T_n indicanti le temperature di queste sorgenti.

Infatti, possiamo pensare le sorgenti di calore della stessa natura dei sistemi A del lemma e abbiamo, indicando con $S_1, S_2, \dots, S_n, S'_1, S'_2, \dots, S'_n$ i valori dell'entropia di ognuno di essi agli istanti iniziale e finale,

$$S_1 + S_2 + \dots + S_n - S'_1 - S'_2 - \dots - S'_n \leq 0$$

Quando il sistema C assorbe una quantità di calore dQ_1 dalla sorgente α_1 , questa sorgente riceve una quantità negativa $-dQ_1$; la sua variazione di entropia è quindi

$$dS_1 = -\frac{dQ_1}{T_1}$$

Per la trasformazione dell'intero sistema, la quantità di calore assorbita da questa sorgente è $-Q_1$, di conseguenza, la sua variazione di entropia è

$$S'_1 - S_1 = -\frac{Q_1}{T_1}$$

poiché, dalle ipotesi fatte sulle sorgenti di calore, la temperatura di una di esse può essere supposta costante.

Avremo espressioni analoghe per le variazioni di entropia delle diverse sorgenti, e, se le introduciamo nella precedente disuguaglianza, otteniamo

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} + \dots + \frac{Q_n}{T_n} \leq 0$$

cioè quanto si doveva dimostrare.

Si può d'altra parte scrivere questa disuguaglianza

$$\int \frac{dQ}{T} \leq 0$$

dove dQ rappresenta la quantità di calore ceduta al sistema da una delle sorgenti durante una trasformazione elementare dove T è la sua temperatura.

181. Teorema.

Consideriamo un sistema la cui temperatura non sia uniforme e vari con il tempo. A un istante determinato le temperature dei diversi punti sono comprese tra due valori T' e T'' ($T' > T''$), pure variabili con il tempo. Durante l'intervallo di tempo infinitamente piccolo che segue questo istante il sistema assorbe una quantità di calore dQ' da una certa sorgente e ne cede una quantità dQ'' a un'altra sorgente. Dimostriamo che, quando il sistema descrive un ciclo chiuso, si ha

$$\int \frac{dQ'}{T'} - \int \frac{dQ''}{T''} \leq 0$$

Supponiamo che si abbiano n sorgenti di calore $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n$ le cui temperature T_1, T_2, \dots, T_n formano una progressione aritmetica crescente di ragione ε . La temperatura massima T' nell'istante considerato è compresa tra due termini di questa progressione; chiamando T_i uno dei due, avremo

$$T_i > T' > T_{i-1}$$

Analogamente, la temperatura minima T'' nello stesso istante sarà compresa tra due termini T_k e T_{k+1} e avremo

$$T_k < T'' < T_{k+1}$$

La quantità di calore dQ' assorbita dal sistema nell'intervallo di tempo infinitamente piccolo che segue l'istante considerato si può supporre fornita dalla sorgente α_i la cui temperatura T_i è maggiore di quella di un qualsiasi punto del sistema. Possiamo pure ammettere che la quantità di calore dQ'' ceduta dal sistema nello stesso intervallo è assorbita dalla sorgente α_k la cui temperatura T_k è minore di quella di un qualsiasi punto del sistema. Di conseguenza, se indichiamo con dQ_m la quantità di calore fornita al sistema dalla sorgente α_m , abbiamo

$$dQ_i = dQ' \quad dQ_k = -dQ''$$

$$dQ_1 = dQ_2 = \dots = dQ_{i-1} = dQ_{i+1} = \dots = dQ_n = 0$$

e, di conseguenza,

$$\frac{dQ_1}{T_1} + \frac{dQ_2}{T_2} + \dots + \frac{dQ_i}{T_i} + \dots + \frac{dQ_n}{T_n} = \frac{dQ'}{T_i} - \frac{dQ''}{T_k}$$

Essendo T' compreso tra T_i e T_{i-1} , abbiamo

$$T' > T_i - \varepsilon$$

oppure

$$T'' < T_k - \varepsilon$$

Da queste disuguaglianze otteniamo

$$T_i < T' + \varepsilon \quad e \quad T_k > T'' + \varepsilon$$

Di conseguenza, se sostituiamo nel secondo membro dell'ultima uguaglianza T_i con $T' + \varepsilon$ e T_k con $T'' - \varepsilon$, diminuiamo il valore del termine positivo e aumentiamo quello del termine negativo. Per questi due motivi il secondo membro diviene più piccolo e possiamo scrivere

$$\frac{dQ_1}{T_1} + \frac{dQ_2}{T_2} + \dots + \frac{dQ_n}{T_n} > \frac{dQ'}{T' + \varepsilon} - \frac{dQ''}{T'' - \varepsilon}$$

Se ora integriamo sull'intero ciclo, otteniamo

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} + \dots + \frac{Q_n}{T_n} > \int \frac{dQ'}{T' + \varepsilon} - \int \frac{dQ''}{T'' - \varepsilon}$$

Ma, dal teorema di Potier e Pellat, il primo membro di questa disuguaglianza è negativo o nullo; di conseguenza, serve necessariamente che si abbia

$$\int \frac{dQ'}{T' + \varepsilon} - \int \frac{dQ''}{T'' - \varepsilon} < 0$$

Siccome la ragione ε della progressione formata dai valori delle temperature delle sorgenti è assolutamente arbitraria, possiamo supporla piccola a piacere e quindi trascurarla; avremo quindi al limite

$$\int \frac{dQ'}{T'} - \int \frac{dQ''}{T''} \leq 0$$

182. Facciamo osservare che nella dimostrazione di questa disuguaglianza abbiamo introdotto solo due ipotesi:

- (1) La temperatura in un punto dato del sistema è, in ogni istante, perfettamente determinata;
- (2) Se un fenomeno avviene assorbendo calore da sorgenti, è pure possibile quando l'assorbimento del calore è fatto da una sorgente qualunque che *soddisfa soltanto alla condizione di essere ad una temperatura più elevata di un qualunque punto del sistema.*

Non si potrà evidentemente immaginare un sistema per il quale la prima ipotesi non è soddisfatta. Quanto alla seconda, essa è meno evidente, e, sebbene non esista alcun esempio in cui non valga, sarà temerario affermare che è sempre soddisfatta.

Se il calore è trasmesso dalla sorgente al sistema Σ mediante conducibilità, è difficile ammettere che la temperatura di questa sorgente possa avere una qualunque influenza, poiché il sistema Σ non assorbe direttamente calore dalla sorgente, ma dalle molecole superficiali del corpo conduttore attraverso il quale il calore è trasmesso. La temperatura di queste molecole superficiali non può differire significativamente da quella delle parti del sistema Σ con le quali sono a contatto. Se al contrario la trasmissione avviene per irraggiamento, l'esattezza della seconda ipotesi è meno evidente. Certe reazioni avvengono sotto l'influenza della luce. Non è assurdo supporre che esse non si produrrebbero se il calore che assorbono, invece di essere assorbito da una sorgente molto calda come il sole, lo fosse da una sorgente a temperatura solo un poco superiore a quella dei corpi che reagiscono. Se così non fosse, il teorema del paragrafo precedente non si potrebbe applicare.

Il meccanismo delle azioni di questo tipo ci è assolutamente sconosciuto.

M. Berthelot ha recentemente mostrato² che le reazioni fotografiche sono probabilmente esotermiche. Ma potrebbero esservi fenomeni analoghi che assorbono calore e per i quali, di conseguenza, l'obiezione precedente conserverebbe tutto il suo lavoro. Nel dubbio, bisogna quindi evitare di estendere il teorema precedente ai fenomeni in cui la luce o il calore raggianti svolgono un ruolo necessario.

²Comptes rendus de l'Académie des Sciences, t. CXII, 9 febbraio 1891, p. 329

183. Teorema di Clausius

Se supponiamo uniforme la temperatura, in ogni istante, nel sistema in precedenza considerato, T' diviene uguale a T'' e abbiamo, indicando con T il loro valore comune,

$$\int \frac{dQ'}{T'} - \int \frac{dQ''}{T''} = \int \frac{dQ' - dQ''}{T} \leq 0$$

Ma $dQ' - dQ''$ è il calore assorbito dal sistema durante una trasformazione elementare; possiamo quindi scrivere

$$\int \frac{dQ}{T} \leq 0$$

Quando la temperatura del sistema non è uniforme si scompone questo sistema in una infinità di sistemi infinitamente piccoli. In ciascuno di questi la temperatura si può considerare come uniforme. Tutti questi sistemi descrivono un ciclo chiuso quando il sistema totale descrive un tale ciclo. Di conseguenza, per uno qualunque dei sistemi elementari, si ha

$$\int \frac{dQ}{T} \leq 0$$

e per l'insieme di questi sistemi, cioè per il sistema totale,

$$\int \int \frac{dQ}{T} \leq 0$$

essendo, la seconda integrazione, estesa a tutti gli elementi del sistema.

La disuguaglianza di Clausius è quindi dimostrata in tutta la sua generalità.

184. Ma in questo integrale dQ rappresenta la quantità di calore che un sistema elementare assorbe tanto dall'esterno quanto da altri sistemi elementari che formano il sistema totale. Dimostriamo che la disuguaglianza è ancora vera quando si considera solo il calore assorbito dall'esterno.

Poniamo

$$dQ = dQ_e + dQ_i$$

dove dQ_e rappresenta il calore assorbito dal sistema e proveniente dagli scambi esterni con il sistema totale, dQ_i quello che risulta dagli scambi interni; avremo

$$\int \int \frac{dQ}{T} = \int \int \frac{dQ_e}{T} + \int \int \frac{dQ_i}{T} \leq 0$$

Di conseguenza, proveremo che $\int \frac{dQ_e}{T}$ è negativo se dimostriamo che $\int \frac{dQ_i}{T}$ è positivo.

Per dimostrare quest'ultimo punto, consideriamo due sistemi elementari le cui temperature uniformi sono T_1 e T_2 ; supporremo $T_1 > T_2$. Il primo sistema cederà al secondo una quantità di calore dq . Di conseguenza, il calore assorbito dal primo è $-dq$, quello che è assorbito dal secondo è dq . Questi sistemi determinano quindi nell'integrale considerato la differenza

$$-\frac{dq}{T_1} + \frac{dq}{T_2} = dq \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

che è necessariamente positiva, dall'ipotesi fatta su T_1 e T_2 . Siccome è la stessa cosa per tutti gli scambi di calore che avvengono tra i diversi sistemi elementari, dobbiamo avere

$$\int \int \frac{dq_i}{T} = \int \int dq \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) > 0$$

e, di conseguenza,

$$\int \int \frac{dQ_e}{T} \leq 0$$

185. Quando il sistema descrive un ciclo reversibile, la sua temperatura deve essere uniforme, poiché allora gli scambi di calore avvengono necessariamente tra corpi alla stessa temperatura. Le temperature T_1 e T_2 assumono quindi lo stesso valore T e ogni elemento

$$dq \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

dell'integrale $\int \int \frac{dQ_i}{T}$ diviene nullo. Di conseguenza, questa disuguaglianza è nulla e abbiamo

$$\int \int \frac{dQ}{T} = \int \int \frac{dQ_e}{T}$$

D'altra parte, il valore comune di questi integrali è zero. Infatti, essendo il ciclo reversibile, possiamo descriverlo nel senso inverso, ciò che cambia il segno delle quantità dQ ; abbiamo quindi

$$\int \int \frac{-dQ}{T} \leq 0$$

o,

$$\int \int \frac{dQ}{T} \geq 0$$

Ma, poiché abbiamo

$$\int \int \frac{dQ}{T} \leq 0$$

quando il ciclo è percorso nel senso diretto, deve necessariamente essere

$$\int \int \frac{dQ}{T} = 0$$

Così, riassumendo, l'integrale di Clausius è nullo per tutto il ciclo chiuso reversibile: è negativo per un ciclo chiuso non reversibile: questo teorema sarà applicabile (purché si ammetta l'assioma di Clausius) tutte le volte che le ipotesi della §182 saranno soddisfatte.

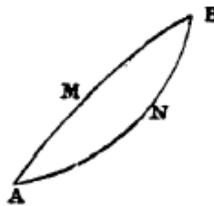
188. Entropia di un sistema

Supponiamo che un sistema parta da uno stato A , al quale per convenzione all'entropia attribuiremo un valore arbitrario S_0 , e giunga ad un altro stato B . Ammettiamo, inoltre, che si possa passare dallo stato iniziale allo stato finale attraverso una serie di trasformazioni reversibili che rappresenteremo schematicamente con la curva AMB (fig. 27), sebbene in genere la rappresentazione grafica non sia applicabile. Chiameremo *entropia del sistema allo stato B* la quantità S_1 definita dalla relazione

$$S_1 - S_0 = \iint \frac{dQ}{T}$$

essendo l'integrale esteso a tutti gli elementi del percorso AMB .

Fig. 27.



Affinché questa definizione sia accettabile è necessario che porti allo stesso valore di S_1 , per qualunque successione di trasformazioni reversibili effettuate, quando parecchie serie di trasformazioni di questo tipo permettono di passare dallo stato A allo stato B . Giustificiamo tale affermazione.

Rappresentiamo con ANB , sempre schematicamente, uno dei cicli reversibili che portano il sistema da A a B . Questo ciclo può essere descritto nel senso inverso BNA e di conseguenza formare con il ciclo AMB un ciclo chiuso. Dal teorema di Clausius, abbiamo per un tale ciclo chiuso reversibile

$$\iint \frac{dQ}{T} = 0$$

o, scomponendo gli integrali in due parti,

$$\iint_{AMB} \frac{dQ}{T} + \iint_{BNA} \frac{dQ}{T} = 0$$

o ancora,

$$\iint_{AMB} \frac{dQ}{T} = \iint_{ANB} \frac{dQ}{T}$$

L'integrale nella relazione che definisce S_1 ha, di conseguenza, lo stesso valore per tutti i cammini reversibili.

La variazione di entropia di un sistema durante il suo passaggio da uno stato ad un altro è quindi perfettamente definito, purché esista un cammino reversibile che permetta di portare il sistema dallo stato iniziale a quello finale.

187. Supponiamo ora che non esista un tale cammino. Allora nella maggior parte dei casi, se non in tutti, è possibile trovare la variazione di entropia per mezzo di un sistema ausiliario. Illustriamo questo punto con un esempio.

Consideriamo due sfere uguali s e s' rispettivamente cariche delle quantità di elettricità $+m$ e $-m$. Se le mettiamo a contatto con un conduttore metallico, esse ritornano entrambe allo stato neutro. Il passaggio dal

primo stato A al secondo B ha dato luogo a un fenomeno irreversibile: il riscaldamento del filo di comunicazione a causa della corrente che lo ha attraversato; e, se le due sfere e il filo conduttore fossero i soli corpi esistenti nell'universo, non esisterebbe alcun modo per restituire a queste sfere le loro cariche originarie, cioè per riportarle dallo stato finale B a quello iniziale A .

Ma consideriamo un sistema ausiliare formato da un conduttore C carico negativamente e da un conduttore C' carico positivamente, trovandosi entrambi i conduttori ad una distanza molto grande dalle sfere.

Le sfere non possiedono alcuna carica elettrica nello stato B e possiamo metterle a terra senza si produca corrente e di conseguenza riscaldamento del filo conduttore o alcun altro fenomeno irreversibile.

Se avviciniamo al conduttore C la sfera s , essa si carica positivamente: se questo movimento avviene lentamente, l'intensità di corrente sarà molto piccola e il riscaldamento del filo, che è proporzionale al quadrato di questa intensità, sarà trascurabile, di modo che il fenomeno potrà ancora essere considerato come reversibile; quando la distanza è tale che la carica è $+m$, interrompiamo il contatto con la terra e allontaniamo la sfera dal conduttore C in modo che esso non eserciti più alcuna influenza. Possiamo, con l'aiuto del conduttore C , caricare la sfera s' di una quantità $-m$ di elettricità, e il sistema composto dalle sfere è riportato al suo stato iniziale A .

Le operazioni che abbiamo effettuato sono reversibili. Di conseguenza, la variazione di entropia risultante dal passaggio dallo stato B allo stato A è uguale a $\iint \frac{dQ}{T}$. Ma, siccome tutti i fenomeni sono avvenuti senza liberare né assorbire calore, dQ è nullo e, di conseguenza, anche la variazione di entropia è nulla. L'entropia ha lo stesso valore nello stato A e in quello B . Riassumendo, se un sistema non può passare *direttamente* da uno stato A a uno B , cioè senza far intervenire un sistema ausiliario, può succedere che passi dallo stato A al B *indirettamente*, cioè tramite l'intervento di un opportuno sistema ausiliario, *ritornando infine al suo stato iniziale*. Può succedere che, se lo si vuole far passare da A a B in un modo reversibile, ciò non sia possibile *direttamente*, ma *indirettamente*.

188. Non sembra esserci un esempio in cui non si possa impiegare questo procedimento; se esistesse non si potrebbe avere il valore esatto della variazione di entropia, ma se ne potrebbe trovare un limite inferiore.

Se esistesse un percorso reversibile AMB (fig. 27) portando il sistema da A a B , avremmo per la variazione di entropia

$$S_1 - S_0 = \iint_{AMB} \frac{dQ}{T}$$

Se il percorso è reversibile, cioè gli scambi di calore interni avvengono solo tra elementi alla stessa temperatura, da cui

$$\iint \frac{dQ_i}{T} = 0$$

e, di conseguenza,

$$S_1 - S_0 = \iint_{AMB} \frac{dQ_e}{T}$$

Sia ANB un cammino irreversibile che fa pure passare da A a B , Il ciclo chiuso irreversibile $ANBMA$ ci dà, dalla §184,

$$\iint \frac{dQ_e}{T} < 0$$

o

$$\iint_{ANB} \frac{dQ_e}{T} + (S_0 - S_1) < 0$$

o ancora

$$S_1 - S_0 > \iint_{ANB} \frac{dQ_e}{T}$$

Si ha quindi un limite inferiore della variazione di entropia calcolando il valore dell'integrale $\iint \frac{dQ_e}{T}$ per uno dei cicli irreversibili.

189. Possiamo pure generalizzare il teorema già dimostrato (§122) per un sistema di corpi il cui stato è definito da due variabili: *l'entropia di un sistema isolato va sempre aumentando*.

Infatti, se il sistema è isolato, non riceve nulla dall'esterno e $dQ_e = 0$. Di conseguenza, la disuguaglianza

$$S_1 - S_0 > \iint \frac{dQ_e}{T}$$

dà

$$S_1 - S_0 > 0$$

190. Condizione di possibilità di una trasformazione.

Se si suppone uniforme la temperatura del sistema l'integrale $\iint \frac{dQ}{T}$ si riduce a $\int \frac{dQ}{T}$, essendo quest'ultimo integrale esteso a tutti gli elementi del ciclo descritto dal sistema; quindi, la disuguaglianza del paragrafo precedente diviene

$$S_1 - S_0 > \int \frac{dQ}{T}$$

Per una trasformazione infinitamente piccola abbiamo quindi

$$\frac{dQ}{T} < dS \quad \text{o} \quad dQ < TdS$$

È una condizione che un fenomeno deve necessariamente soddisfare affinché sia possibile. Nel caso in cui il fenomeno sia reversibile questa condizione di possibilità diventa

$$dQ = TdS$$

191. Teorema di Gibbs

Questa condizione si può esprimere per mezzo delle funzioni caratteristiche di M. Massieu. Ma le nuove condizioni ottenute si applicano a un minor numero di fenomeni, poiché l'introduzione delle funzioni di M. Massieu esige che la temperatura T e la pressione p siano uniformi.

Prendiamo la funzione

$$H = TS - U$$

Ne deduciamo

$$dH = TdS + SdT - dU$$

e di conseguenza, sostituendo TdS con dQ ,

$$dH > dQ + SdT - dU$$

Dal principio di equivalenza,

$$dQ = dU + Apdv$$

Ne deriva quindi, portando questo valore di dQ nella precedente disuguaglianza,

$$dH > SdT + Apdv$$

Questa è la nuova condizione di possibilità di un fenomeno.

Se supponiamo costante la temperatura T e il volume specifico v , abbiamo

$$dT = dv = 0$$

e, di conseguenza,

$$dH > 0$$

per la condizione di possibilità di un fenomeno. Se questo fenomeno è reversibile, dH è nullo e allora H mantiene lo stesso valore.

MM. Gibbs, von Helmholtz, Duhem hanno utilizzato questa funzione H supponendo T e v costanti. M. von Helmholtz l'ha chiamata *energia libera* e ha proposto pure di darle il nome di *potenziale cinetico*; M. Duhem la chiama *potenziale termodinamico* a volume costante; è il nome meglio giustificato.

192. Prendiamo ora la funzione

$$H' = TS - U - Apv = H - Apv$$

Ne deduciamo

$$dH' = dH - Apdv - Avdp$$

Se sostituiamo dH con $SdT + Apdv$, si ha

$$dH' > SdT - Avdp$$

Questa nuova condizione di possibilità di un fenomeno si riduce a

$$dH' > 0$$

quando la temperatura e la pressione si mantengono costanti.

La funzione H' cresce quindi per un fenomeno irreversibile dove T e p conservano lo stesso valore; essa non varia quando il fenomeno è reversibile. M. Duhem chiama questa funzione: *potenziale termodinamico a pressione costante*.

193. Dalle disuguaglianze dimostrate alle sezioni §189, 191 e 192 risulta che:

- (1) Quando il sistema è isolato l'entropia S tende a crescere costantemente;
- (2) Quando il sistema non isolato è tale che T e v rimangono costanti, è la funzione H che cresce;

(3) Quando T e p rimangono costanti, non essendo il sistema isolato, la funzione H' aumenta.

193 a. Nota sui cicli rappresentabili geometricamente.

Se tra le variabili che definiscono lo stato di un sistema si trovano il volume specifico v e la pressione p , e se quest'ultima quantità possiede lo stesso valore in tutti i punti del sistema, si possono rappresentare le trasformazioni del sistema con una curva nella quale ogni punto ha come coordinate p e v . Evidentemente questa curva non definisce completamente il modo in cui avviene la trasformazione poiché le altre variabili possono, per tutti i punti della curva, avere valori arbitrari. Ma se, ed è ciò che avviene in un grande numero di casi, il lavoro esterno prodotto dal sistema ha come espressione $\int p dv$, questo lavoro è, per un ciclo chiuso, rappresentato dall'area di questo ciclo.

Supponiamo queste condizioni soddisfatte e ammettiamo che il sistema descriva una isoterma chiusa e che un tale ciclo sia reversibile, abbiamo

$$\int \frac{dQ}{T} = 0$$

o, poiché T è costante,

$$Q = \int dQ = 0$$

o, dal principio di equivalenza, il lavoro esterno prodotto da un sistema che descrive un ciclo chiuso è EQ . È quindi nullo nel caso di cui ci occupiamo.

193 b. Secondo metodo.

Otteniamo lo stesso risultato con un secondo metodo che, spero, contribuirà a farci comprendere la natura dei ragionamenti termodinamici.

Lo schema di questi ragionamenti è sempre lo stesso.

Un postulato ci dice che è impossibile passare dallo stato A a quello A (per esempio far passare calore da un corpo freddo ad uno caldo). D'altra parte, l'esperienza ci insegna che si può passare dallo stato A allo stato C e dallo stato D allo stato B , ne concludiamo che è impossibile passare dallo stato C allo stato D . La nostra conclusione si basa quindi su due premesse che sono da un lato un postulato (quello di Clausius), e dall'altro da due fatti sperimentali verificati con una esattezza più o meno grande.

193 c. Si potrebbe giungere ai medesimi risultati per un'altra via, anche senza fare appello ai ragionamenti del Capitolo VII. Mi limiterò a un rapido abbozzo. Consideriamo un sistema Σ la cui situazione sia definita da un certo numero di variabili

$$x_1, x_2, \dots, x_n, x_{n+1}$$

Sia U l'energia interna di tale sistema. Se esso è isolato (o se gli altri sistemi che hanno interagito ritornano al loro stato iniziale), si avrà l'equazione dell'energia

$$U = cost$$

Se si assegna un valore di U , ce se ne potrà servire per eliminare una delle variabili x e conservare solo le prime n (x_1, x_2, \dots, x_n).

Ciò detto, per tutti i sistemi che sono da studiare, si può mostrare che, essendo dati due cambiamenti infinitesimali inversi, il primo facendo passare il sistema dalla situazione

$$x_1, x_2, \dots, x_n$$

alla situazione

$$x_1 + dx, x_2 + dx, \dots, x_n + dx_n$$

il secondo facendo passare Σ dalla seconda situazione alla prima; queste due variazioni sono d'altra parte compatibili con l'equazione dell'energia, uno di questi due cambiamenti è possibile, sia direttamente, sia indirettamente (nel senso del §187), l'altro cambiamento, al contrario, è impossibile, almeno direttamente.

Il primo cambiamento potrà essere caratterizzato dalla diseuguaglianza

$$(12.0.69) \quad X_1 dx_1 + X_2 dx_2 + \dots + X_n dx_n > 0$$

(o X_1, X_2, \dots, X_n sono funzioni di x opportunamente scelte), e l'altro cambiamento dalla diseuguaglianza inversa.

Potremo chiamare dS il primo membro di questo disuguaglianza, senza dare un giudizio a priori sul fatto che questa espressione differenziale sia un differenziale esatto.

193 d. Consideriamo le variabili x come le coordinate di un punto nello spazio a n dimensioni. Se si considerano i vettori infinitamente piccoli che vanno dal punto (x_1, x_2, \dots, x_n) al punto $(x_1 + dx, \dots, x_n + dx_n)$, l'insieme dei vettori che soddisfano l'uguaglianza $dS = 0$ formerà un elemento infinitamente piccolo di superficie il cui centro sarà nel punto (x_1, x_2, \dots, x_n) . Ognuno dei punti dello spazio sarà il centro di un simile elemento che si chiamerà un *elemento* di E .

Ogni punto dello spazio rappresenterà così uno degli stati del sistema e gli stati successivi saranno rappresentati da una certa traiettoria. In virtù della disuguaglianza 12.0.69, queste traiettorie potranno attraversare gli elementi *E solo in un senso*.

Un elemento *E* avente il proprio centro in *A* potrà essere inteso come piano; chiamerò $P(A)$ il piano indefinito corrispondente.

Se dS è un differenziale esatto, questi elementi *E* potranno riunirsi in modo da costituire un fascio di superfici, che saranno le superfici $S = \text{cost}$. Analogamente si ha

$$dS = FdT$$

essendo *F* una funzione qualsiasi e dT un differenziale esatto.

In queste condizioni, passerà per ogni punto *A* dello spazio una superficie avente $P(A)$ come piano tangente.

Ma può darsi che esista una o più superfici *isolate*, tale che in ogni punto *A* il piano tangente sia $P(A)$, soddisfacenti, di conseguenza, l'equazione $dS = 0$; è ciò che avverrebbe, se si avesse

$$dS = d\Psi + \Psi dV$$

essendo Ψ una funzione qualsiasi e dV un'espressione differenziale *non esatta*. Per $\Psi = 0$, si avrà

$$dS = d\Psi$$

e la superficie $\Psi = 0$ soddisferà l'equazione $dS = 0$.

193 e. Posto ciò, supponiamo che si sappia in un modo qualsiasi che è impossibile andare dal punto *A* al punto infinitamente vicino *B*, sia direttamente che indirettamente. Ciò si otterrà per esempio in virtù dell'assioma di Clausius. Dico allora che per il punto *A* passerà una superficie che soddisfa all'equazione $dS = 0$. E, infatti, tra i punti dello spazio, ce ne saranno dove si può andare partendo dal punto *A* e altri dove non si potrà andare. Questi punti determineranno due regioni dello spazio, separate da una certa superficie. Siccome vi sono in una delle regioni, così come nell'altra, punti infinitamente vicini ad *A* (per esempio *B*), questa superficie dovrà passare per il punto *A*. È chiaro, d'altra parte, che il piano tangente a questa superficie può essere solo $P(A)$.

193 f. Per andare oltre, è necessario considerare due sistemi Σ_1 e Σ_2 , e il sistema Σ formato dalla loro unione. Siano x_1, x_2, \dots, x_n le variabili che definiscono lo stato di Σ_1 , e y_1, y_2, \dots, y_p quelle che definiscono lo stato Σ_2 .

Lo stato di Σ_1 sarà rappresentato da un certo punto A_1 dello spazio \mathbb{R}_n a *n* dimensioni (x_1, x_2, \dots, x_n); quello di Σ_2 da un certo punto A_2 dello spazio \mathbb{R}_p a *p* dimensioni (y_1, y_2, \dots, y_p) e quello di Σ dal punto corrispondente A_1A_2 dello spazio \mathbb{R}_{n+p} a *n* + *p* dimensioni ($x_1, x_2, \dots, x_n; y_1, y_2, \dots, y_p$).

Supporremo che i due sistemi siano *indipendenti*, cioè che, se uno dei due varia senza che l'altro vari, le leggi delle variazioni del primo non dipenderanno dallo stato del secondo. Questa condizione è realizzata in pratica in molti casi.

Si avrà allora

$$dS = F_1 dS_1 + F_2 dS_2$$

dS, dS_1, dS_2 sono i primi membri della disuguaglianza 12.0.69, per quanto riguarda rispettivamente $\Sigma, \Sigma_1, \Sigma_2$; quanto a F_1 e F_2 , sono due funzioni qualsiasi positive.

Ciò posto, il sistema Σ_1 sarà un sistema dato qualunque e il punto A_1 corrisponderà ad uno stato dato qualsiasi di questo sistema. Sceglierò il sistema ausiliario Σ_2 e il punto A_2 , tali che si abbia un punto B_2 molto vicino a A_2 e dal quale si possa andare da A_2 , quando il sistema Σ_2 è isolato (basterà per esempio, in virtù dell'assioma di Clausius, costituire il sistema Σ_2 con due corpi a temperatura diversa).

Allora non si potrà andare dal punto A_1A_2 al punto A_1B_2 , e, in base al paragrafo precedente, vi sarà nello spazio \mathbb{R}_{n+p} una superficie Φ passante per il punto A_1A_2 e che soddisfa l'equazione $dS = 0$.

Se ne conclude che esiste nello spazio \mathbb{R}_n una superficie Φ_1 passante per il punto A_1 e che soddisfa l'equazione $dS_1 = 0$. Basta, infatti, per trovare l'equazione della superficie Φ_1 , porre in quella della superficie Φ

$$y_1 = \text{cost}, \quad y_2 = \text{cost}, \quad \dots, \quad y_p = \text{cost}$$

Ma il punto A_1 è un punto qualsiasi; quindi, per tutti i punti dello spazio \mathbb{R}_n passa una che soddisfa alla $dS_1 = 0$. Ciò vuol dire che dS_1 è un differenziale esatto, o almeno che si ha

$$dS_1 = F_1 dT_1$$

essendo dT_1 un differenziale esatto, e la funzione F_1 positiva nella regione considerata. Allora si può sostituire la disuguaglianza

$$dS_1 > 0$$

con l'altra

$$dT_1 > 0$$

cioè far svolgere a T_1 il ruolo di S_1 ; in altre parole, si può, senza restringere la generalità, supporre che dS_1 è un differenziale esatto.

In questo ragionamento, l'ipotesi della *possibilità* di certi cambiamenti svolge un ruolo essenziale in conformità a quanto evidenziato nella §193 b. Il ragionamento sarebbe infatti in errore, se non si supponesse che due cambiamenti inversi che portano sul sistema totale Σ , l'uno è sempre possibile direttamente o indirettamente.

193 g. Vedremo che si può sempre vedere dS come un differenziale esatto, e la funzione S è allora proprio l'*entropia*. Ma ciò non basta ancora per definire l'entropia. Infatti, si potrebbe sostituire S con una funzione qualsiasi $\varphi(S)$ purché sia *crescente*; poiché la disuguaglianza

$$d\varphi = \varphi'(S) dS > 0$$

equivale evidentemente a

$$dS > 0$$

Per completare la definizione di entropia, basta considerare un sistema totale Σ composto di tre sistemi parziali indipendenti (secondo la §193f) $\Sigma_1, \Sigma_2, \Sigma_3$; si ha allora

$$dS = F_1 dS_1 + F_2 dS_2 + F_3 dS_3$$

essendo S, S_1, S_2, S_3 le entropie dei quattro sistemi F_1, F_2, F_3 di funzioni qualunque positive.

Siccome dS, dS_1, dS_2, dS_3 devono essere differenziali esatti, si avrà

$$S = \varphi(S_1, S_2, S_3)$$

$$F_1 = \frac{d\varphi}{dS_1} \quad F_2 = \frac{d\varphi}{dS_2} \quad F_3 = \frac{d\varphi}{dS_3}$$

Supponiamo ora che il sistema Σ_3 rimanga invariabile, di modo che $dS_3 = 0$.

La disuguaglianza 12.0.69 si scrive allora

$$F_1 dS_1 + F_2 dS_2 > 0$$

Siccome, grazie all'indipendenza dei sistemi, le proprietà del sistema $\Sigma_1 - \Sigma_2$ non devono dipendere dallo stato del sistema Σ_3 , il rapporto $\frac{F_1}{F_2}$ non dipenderà da S_3 .

Poniamo allora

$$\frac{F_1}{F_2} = e^{X_2} \quad \frac{F_2}{F_3} = e^{X_1} \quad \frac{F_3}{F_1} = e^{X_3}$$

X_1, X_2, X_3 saranno funzioni di S_1, S_2, S_3 che dovranno soddisfare l'equazione

$$(12.0.70) \quad X_1 + X_2 + X_3 = 0$$

e, poiché $\frac{F_1}{F_2}$, per esempio, è indipendente da S_3 , le condizioni

$$(12.0.71) \quad \frac{dX_1}{dS_1} = \frac{dX_2}{dS_2} = \frac{dX_3}{dS_3} = 0$$

Differenziando la 12.0.70 rispetto a S_1 e a S_2 e tenendo conto della 12.0.71, si ha

$$\frac{d^2 X_3}{dS_1 dS_2} = 0$$

e analogamente

$$\frac{d^2 X_1}{dS_2 dS_3} = \frac{d^2 X_2}{dS_3 dS_1} = 0$$

ciò ci permette di scrivere

$$(12.0.72) \quad \begin{cases} X_1 &= \psi_2(S_2) - \theta_3(S_3) \\ X_2 &= \psi_3(S_3) - \theta_1(S_1) \\ X_3 &= \psi_1(S_1) - \theta_2(S_2) \end{cases}$$

Sostituendo nella 12.0.70, si vede che si deve avere

$$\psi_1 = \theta_1 \quad \psi_2 = \theta_2 \quad \psi_3 = \theta_3$$

Se nelle equazioni 12.0.72 sostituiamo le X con i loro valori e le θ e le ψ , si possono scrivere

$$\log F_1 - \psi_1 = \log F_2 - \psi_2 = \log F_3 - \psi_3$$

di modo che si ha infine

$$dS = \Theta (e^{\psi_1} dS_1 + e^{\psi_2} dS_2 + e^{\psi_3} dS_3)$$

essendo Θ una qualsiasi funzione positiva.

Siccome ψ_1, ψ_2, ψ_3 dipendono rispettivamente solo da S_1, S_2, S_3 potremo porre

$$S'_1 = \int e^{\psi_1} dS_1 \quad S'_2 = \int e^{\psi_2} dS_2 \quad S'_3 = \int e^{\psi_3} dS_3$$

$$dS' = \Theta dS$$

Si avrà allora

$$S' = S'_1 + S'_2 + S'_3$$

Siccome le disuguaglianze

$$dS > 0 \quad dS_1 > 0 \quad dS_2 > 0 \quad dS_3 > 0$$

sono rispettivamente equivalenti alle disuguaglianze

$$dS' > 0 \quad dS'_1 > 0 \quad dS'_2 > 0 \quad dS'_3 > 0$$

si può far svolgere il ruolo di entropia a S', S'_1, S'_2, S'_3 .

Si può quindi definire l'entropia in modo più particolareggiato di modo che l'entropia del sistema complessivo sia la somma delle entropie dei sistemi parziali tutte le volte che questi sistemi sono indipendenti.

Si trova in tal modo completata la definizione dell'entropia e si vede che questo completamento si unisce alla possibilità di associare un sistema qualunque ad altri sistemi indipendenti.

193 h. Chiameremo sorgente un sistema il cui stato dipende da una sola variabile e la cui massa è molto grande affinché subisca solo piccole variazioni.

Supponiamo che il sistema totale Σ comprenda, associato a un sistema qualunque Σ_1 , altri sistemi parziali Σ_2, Σ_3 che possono essere visti come sorgenti. Siano allora U_2, U_3 le energie interne dei sistemi Σ_2, Σ_3 , e S_2, S_3 le loro entropie; porremo

$$dS_2 = -\frac{dU_2}{T_2} \quad dS_3 = -\frac{dU_3}{T_3}$$

dove $-dU_2$ e $-dU_3$ rappresentano evidentemente le quantità di calore assorbite dalle due sorgenti che chiameremo dQ_2 e dQ_3 , di modo che

$$dS_2 = \frac{dQ_2}{T_2} \quad dS_3 = \frac{dQ_3}{T_3}$$

Si avrà allora

$$dS = dS_1 + \frac{dQ_2}{T_2} + \frac{dQ_3}{T_3}$$

Supponiamo che il sistema Σ_1 non vari; allora la disuguaglianza $dS > 0$ diverrà

$$\frac{dQ_2}{T_2} + \frac{dQ_3}{T_3} > 0$$

e ciò significa che la condizione affinché il sistema Σ_2 possa cedere calore a Σ_3 , è che

$$T_2 > T_3$$

Questo ci dice che T_2 e T_3 non sono altra cosa che la temperatura delle due sorgenti Σ_2 e Σ_3 .

193 i. Supponiamo ora che il sistema Σ_1 ritorni al suo stato iniziale dopo aver percorso un ciclo completo; siccome S dovrà essere aumentato e S_1 sarà ritornato al suo valore iniziale, si dovrà avere

$$\frac{Q_2}{T_2} + \frac{Q_3}{T_3} > 0$$

e se vi sono più di due sorgenti

$$\frac{Q_2}{T_2} + \frac{Q_3}{T_3} + \dots + \frac{Q_n}{T_n} > 0$$

È il teorema della § 180; so continuerà il ragionamento come nelle sezioni §181 e seguenti.

Non sarà forse inutile avere presentato in due forme diverse le condizioni esposte in questo Capitolo; si comprenderà meglio la reale natura dei ragionamenti termodinamici, e la portata delle ipotesi sulle quali si basano.

193 j. *Quale è la quantità minima di lavoro per portare un corpo o un sistema da uno stato A in un altro stato B; per esempio, per trasformare l'aria gassosa in aria liquida, o per separare l'azoto e l'ossigeno dell'aria?*

Siano δS l'incremento di entropia e δU l'aumento dell'energia interna del corpo o del sistema considerato quando passa dallo stato A a quello B.

Supponiamo che si disponga di una sorgente calda T_1 e di una fredda a temperatura T_2 . Siano Q_1 la quantità di calore che si assorbe dalla sorgente calda e Q_2 quello che è ceduto alla sorgente fredda. Si tratta di calcolare il minimo di Q_1 .

Avremo dapprima

$$Q_1 - Q_2 = \tau + \delta U$$

rappresentando τ il lavoro prodotto (tutto è espresso in joule); τ deve essere positivo, altrimenti, servirebbe un consumo supplementare di lavoro, oltre alla spesa di calore Q_1 ; si ha quindi

$$Q_1 - Q_2 > \delta U$$

D'altra parte, l'equazione dell'entropia ci dà

$$\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} < \delta S$$

Se ne ricava

$$Q_1 \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) > \frac{\delta U}{T_2} + \delta S$$

e ciò fornisce il minimo di Q_1 .

Supponiamo che, invece di una sorgente calda, si disponga di una certa scorta di lavoro di tipo meccanico; si potrà considerare questa scorta come equivalente ad una sorgente calda di temperatura infinita. Basta quindi porre $T_1 = \infty$ e considerare Q_1 come rappresentante il dispendio di lavoro; ne deriva

$$Q_1 > \delta U + T_2 \delta S$$

Se si vuole applicare questa formula ai due esempi citati poco fa, basta calcolare per questi esempi δU e δS . Si tratta di far passare l'aria dalla temperatura ordinaria ad una temperatura vicina a quella dell'aria liquida, si troverà il calcolo al Capitolo IX; se si vuole esaminare il caso della liquefazione dell'aria, si impiegheranno formule analoghe a quelle del Capitolo XI. Se si tratta di separare gli elementi di una miscela gassosa, si troverà il calcolo più avanti, al Capitolo XV, e particolarmente alle § 259, § 265 e seguenti.

CAMBIAMENTI DI STATO

194. Cambiamento di stato di un corpo.

La fusione e la vaporizzazione di un corpo, così come i fenomeni inversi, si possono effettuare in un modo reversibile o irreversibile.

La trasformazione di un corpo solido in uno liquido, alla temperatura di fusione di questo corpo nelle condizioni sperimentali, è un fenomeno reversibile. Ma se, portato il liquido allo stato di *soprafusione*, si provoca la sua solidificazione immediata con un metodo qualsiasi, la trasformazione cessa di essere reversibile; è infatti impossibile effettuare la trasformazione inversa facendo passare il corpo per tutti gli stati intermedi che ha assunto nella sua solidificazione poiché non si può fondere un solido ad una temperatura inferiore a quella della sua fusione normale. Si potrebbe pensare che un corpo, restando solido al di sopra del suo punto di fusione, passi bruscamente da questo stato solido instabile allo stato liquido; questo sarà ancora un fenomeno irreversibile.

Il passaggio dallo stato liquido allo stato di vapore è reversibile se la pressione del vapore che sovrasta il liquido possiede il valore massimo che può assumere alla temperatura della trasformazione. È irreversibile se il liquido portato ad una temperatura superiore a quella che corrisponde alla pressione che lo sovrasta non ne provoca la vaporizzazione. È quanto avviene quando, per mezzo di una bolla di gas, si produce la vaporizzazione di un liquido surriscaldato.

Quando si porta via calore a un vapore saturo, in genere questo si condensa senza che né la pressione né la temperatura varino; la trasformazione è allora reversibile. Ma quando al vapore viene perfettamente sottratta ogni polvere solida succede a volte che la temperatura si abbassa senza che la pressione vari e senza che il vapore saturo si condensi; la pressione del vapore è allora maggiore della pressione massima corrispondente alla sua temperatura. Questo vapore si trova quindi in uno stato instabile, e si condensa bruscamente per diverse cause. In queste condizioni il fenomeno della liquefazione è irreversibile.

Il passaggio immediato dallo stato solido allo stato di vapore è reversibile; lo è pure il passaggio inverso. Ma, come nella vaporizzazione dei liquidi e nella liquefazione dei vapori, si potrebbero immaginare condizioni tali che questo cambiamento di stato sia irreversibile.

195. Applicazione dei principi della Termodinamica.

Consideriamo uno qualsiasi di questi cambiamenti di stato e, solo per fissare le idee, poiché i nostri ragionamenti si applicano in generale, ammettiamo che si tratti della trasformazione di un liquido in vapore.

Lo stato del vapore e quello del liquido, considerati isolatamente, sono definiti da tre grandezze p, v, T tra le quali esiste una relazione. D'altra parte, se il liquido e il vapore vengono a contatto, la loro temperatura e la loro pressione hanno lo stesso valore; la pressione e la temperatura del sistema sono quindi uniformi. I volumi specifici del vapore e del liquido hanno, al contrario, valori diversi; chiamiamo v_1 il volume specifico del vapore e v_2 quello del liquido. Se supponiamo che la massa totale del sistema formato dai corpi è uguale all'unità e che m sia la massa del vapore, quella del liquido è $1 - m$, e abbiamo la relazione

$$(13.0.73) \quad v = mv_1 + (1 - m)v_2$$

Due variabili indipendenti bastano a definire completamente lo stato del liquido e quello del vapore considerato separatamente, questi corpi sono della natura di quelli ai quali si applicano i teoremi del Capitolo VIII; l'energia interna e l'entropia del liquido sono quindi perfettamente definite, a meno di una costante. Chiamiamo U_1 e S_1 queste grandezze quando si tratta del vapore, e indichiamole con U_2 e S_2 quando consideriamo il liquido. Se dQ_1 è la quantità di calore che assorbe l'unità di massa del vapore in una trasformazione elementare e dQ_2 quella che assorbe l'unità di massa del liquido in una trasformazione elementare qualsiasi, avremo, dai principi di equivalenza e di Carnot: per il vapore,

$$dU_1 = dQ_1 - A p dv_1 \quad dS_1 = \frac{dQ_1}{T}$$

e per il liquido,

$$dU_2 = dQ_2 - A p dv_2 \quad dS_2 = \frac{dQ_2}{T}$$

196. Energia interna del sistema composto da un corpo in due stati.

Sembra naturale ammettere che l'energia interna U del sistema formato dal vapore e dal liquido è uguale alla somma delle energie interne delle masse di vapore e liquido. Abbiamo, facendo tale ipotesi,

$$U = mU_1 + (1 - m)U_2$$

Ma, sebbene naturale, questa ipotesi ha bisogno di essere confermata. Cerchiamo quindi direttamente l'espressione dell'energia interna del sistema.

Lo stato di questo sistema dipende da quattro grandezze p, v, T, m . Ma, a causa delle relazioni fondamentali che legano v_1 e v_2 a p e a T , e della relazione 13.0.73 che esprime v in funzione di v_1 e v_2 , tre di esse bastano a determinare completamente lo stato del sistema. Scegliamo p, T, m .

Se, in una trasformazione elementare, queste tre grandezze variano contemporaneamente, la quantità di calore assorbita dal sistema si comporrà: 1° della quantità mdQ_1 assorbita dal vapore al variare di p e T , con m costante; 2° della quantità $(1 - m)dQ_2$ assorbita dal liquido nelle stesse condizioni; 3° dalla quantità necessaria a vaporizzare una massa dm di liquido, quantità che vale Ldm , dove L indica il calore latente di vaporizzazione. Abbiamo quindi

$$(13.0.74) \quad dQ = mdQ_1 + (1 - m)dQ_2 + Ldm$$

o, sostituendo dQ_1 e dQ_2 con i valori ricavati dalle relazioni che forniscono i differenziali delle energie interne del vapore e del liquido,

$$dQ = m(dU_1 + Apdv_1) + (1 - m)(dU_2 + Apdv_2) + Ldm$$

Ne risulta per l'espressione del differenziale dU dell'energia interna del sistema,

$$dU = dQ - Apdv = mdU_1 + (1 - m)dU_2 + Ldm + Ap[mdv_1 + (1 - m)dv_2 - dv]$$

Ma dalla relazione 13.0.73,

$$dv = mdv_1 + (1 - m)dv_2 + dm(v_1 - v_2)$$

di conseguenza,

$$(13.0.75) \quad dU = mdU_1 + (1 - m)dU_2 + Ldm - Apdm(v_1 - v_2)$$

197. Nei casi in cui m rimane costante, questa uguaglianza si riduce a

$$dU = mdU_1 + (1 - m)dU_2$$

Ricaviamo per integrazione

$$U = mU_1 + (1 - m)U_2 + \varphi(m)$$

dove $\varphi(m)$ indica una funzione qualsiasi di m , introdotta dall'integrazione, e di cui vogliamo cercare il valore.

Per questo, supponiamo di far variare simultaneamente le tre variabili in modo che l'energia interna U_1 del vapore e l'energia interna U_2 del liquido rimangano costanti. Allora, dall'ultima espressione di U , la variazione di questa funzione è

$$dU = \varphi'(m) dm$$

Dall'espressione 13.0.75 questa variazione è

$$dU = [L - Ap(v_1 - v_2)] dm$$

Di conseguenza

$$\varphi'(m) = L - Ap(v_1 - v_2)$$

Ora è naturale ammettere che L non dipende da m , cioè dalla quantità di vapore che si trova al di sopra del liquido. Se è così la funzione $\varphi'(m)$ è indipendente da m , e, di conseguenza, la funzione $\varphi(m)$ è del tipo

$$\varphi(m) = (\alpha + \beta)m + \beta(1 - m)$$

Portiamo questo valore di $\varphi(m)$ nell'espressione di U ; otterremo

$$U = m(U_1 + \alpha + \beta) + (1 - m)(U_2 + \beta)$$

o più semplicemente, poiché U_1 e U_2 sono noti a meno di una costante,

$$(13.0.76) \quad U = mU_1 + (1 - m)U_2$$

L'ipotesi fatta all'inizio era quindi esatta.

198. Entropia del sistema

Si dimostra in modo analogo che l'entropia S del sistema è la somma dell'entropia mS_1 del vapore e dell'entropia $(1 - m)S_2$ del liquido che costituiscono il sistema.

Nell'espressione 13.0.74 di dQ , sostituiamo dQ_1 e dQ_2 con i valori TdS_1 e TdS_2 dedotti dalle relazioni che definiscono le entropie S_1 e S_2 ; otteniamo

$$dQ = mTdS_1 + (1 - m)TdS_2 + Ldm$$

e di conseguenza:

$$(13.0.77) \quad dS = \frac{dQ}{T} = mdS_1 + (1 - m)dS_2 + \frac{Ldm}{T}$$

Per una trasformazione senza variazione di m , si ha

$$dS = mdS_1 + (1 - m)dS_2$$

da cui otteniamo per integrazione

$$S = mS_1 + (1 - m)S_2 + \varphi(m)$$

Da questa espressione la variazione di entropia, risultante da una trasformazione nella quale S_1 e S_2 rimangono costanti, è

$$dS = \varphi'(m) dm$$

dalla relazione 13.0.77 essa vale anche

$$dS = \frac{Ldm}{T}$$

abbiamo dunque:

$$\varphi'(m) = \frac{L}{T}$$

Il calore latente di vaporizzazione è supposto indipendente da m , e la funzione $\varphi(m)$ è del tipo

$$\varphi(m) = \alpha m + \beta = (\alpha + \beta)m + \beta(1 - m)$$

Se introduciamo questo valore nell'espressione di S , otteniamo, S_1 e S_2 essendo noti solo a meno di una costante,

$$(13.0.78) \quad S = mS_1 + (1 - m)S_2$$

199. Espressione delle funzioni caratteristiche di M. Massieu.

Consideriamo la prima

$$H = TS - U$$

Se sostituiamo U e S con i valori 13.0.76 e 13.0.78, abbiamo

$$H = m(TS_1 - U_1) + (1 - m)(TS_2 - U_2)$$

Ora per il vapore e il liquido le funzioni caratteristiche sono

$$H_1 = TS_1 - U_1 \quad H_2 = TS_2 - U_2$$

di conseguenza possiamo scrivere

$$H = mH_1 + (1 - m)H_2$$

Vedremo facilmente che la funzione

$$H' = TS - U - Apv$$

si deduce allo stesso modo dalle funzioni H'_1 e H'_2 del vapore e del liquido, si ha

$$H' = mH'_1 + (1 - m)H'_2$$

200. Condizione di possibilità per un cambiamento di stato

Alla sezione 191, abbiamo mostrato che, se si considera la funzione H' , la condizione di fattibilità di una trasformazione è espressa dalla disuguaglianza

$$dH' > SdT - Avdp$$

se vi è uguaglianza la trasformazione può avvenire in modo reversibile.

Abbiamo

$$dH' = m dH'_1 + (1 - m) dH'_2 + dm (H'_1 - H'_2)$$

Se sostituiamo dH'_1 e dH'_2 con i valori

$$dH'_1 = S_1 dT - Av_1 dp \quad dH'_2 = S_2 dT - Av_2 dp$$

otteniamo

$$dH' = [mS_1 + (1 - m) S_2] dT - A[mv_1 + (1 - m) v_2] dp + dm (H'_1 - H'_2)$$

o, tenendo conto delle relazioni 13.0.73 e 13.0.78,

$$dH' = SdT - Avdp + dm (H'_1 - H'_2)$$

La condizione di possibilità diviene quindi

$$SdT - Avdp + dm (H'_1 - H'_2) > SdT - Avdp$$

o

$$dm (H'_1 - H'_2) > 0$$

Quando vi è vaporizzazione del liquido, dm è positiva; di conseguenza affinché questa trasformazione possa effettuarsi bisogna che H'_1 sia maggiore di H'_2 . Se, al contrario, quest'ultima quantità fosse maggiore della prima si produrrebbe condensazione del vapore, poiché la condizione di possibilità non sarebbe soddisfatta se non per dm negativo.

Affinché la trasformazione sia reversibile H'_1 e H'_2 devono essere uguali.

201. Teorema del triplo punto

Le funzioni caratteristiche H'_1 e H'_2 essendo funzioni di p e T , la condizione di reversibilità

$$(13.0.79) \quad H'_1 = H'_2$$

dà una relazione tra queste variabili. Siccome la trasformazione di un liquido in vapore non è reversibile a meno che il vapore possieda la tensione massima corrispondente alla temperatura T , il valore di p che interviene nella relazione è precisamente questa tensione massima. Di conseguenza la relazione $H'_1 = H'_2$ è proprio quella che dà la tensione massima di un vapore in funzione della temperatura.

Le formule stabilite in precedenza sono applicabili a tutti i cambiamenti di stato, e quindi la condizione di reversibilità dei fenomeni di fusione è

$$(13.0.80) \quad H'_2 = H'_3$$

indicando H'_2 la funzione caratteristica H' per il corpo solido; essa rappresenta la funzione che collega la temperatura di fusione alla pressione.

Per gli stessi motivi la condizione di reversibilità della trasformazione che porta un corpo dallo stato solido a quello di vapore è

$$(13.0.81) \quad H'_1 = H'_3$$

essa fornisce la relazione che collega la temperatura alla tensione del vapore del solido.

Esiste in generale un sistema di valori di p e T che soddisfano alle relazioni 13.0.79 e 13.0.81; per questo sistema si ha quindi

$$H'_1 = H'_2 = H'_3$$

di conseguenza la relazione 13.0.80 è nello stesso tempo soddisfatta. Se rappresentiamo queste relazioni con curve assumendo p e T come coordinate, queste tre curve si intersecano in uno stesso punto. *Le curve delle tensioni di vapore di uno stesso corpo allo stato solido e allo stato liquido si intersecano in un punto della linea di fusione.* È il teorema del triplo punto.

202. Diseguaglianza delle tensioni del vapore emesso alla stessa temperatura allo stato solido e liquido.

Le relazioni 13.0.79 e 13.0.81 permettono di dimostrare facilmente che uno stesso corpo allo stato solido e allo stato liquido sopraffuso alla stessa temperatura, ha diverse tensioni di vapore.

Infatti se l'uguaglianza si verificasse, le due relazioni 13.0.79 e 13.0.81 si confonderebbero e si avrebbe

$$H'_1 = H'_2 = H'_3$$

La relazione 13.0.80 sarebbe pertanto soddisfatta per gli stessi valori delle variabili e le tre curve che rappresentano queste relazioni si confonderebbero. È dimostrato sperimentalmente che la curva delle tensioni di vapore di un liquido è diversa dalla curva di fusione di questo corpo.

203. Influenza della pressione sulla temperatura alla quale avviene un cambiamento di stato reversibile.

Supponiamo, per esempio, che la trasformazione considerata sia la vaporizzazione di un liquido sotto la pressione del suo vapore saturo. La trasformazione essendo reversibile dà

$$H'_1 = H'_2$$

e di conseguenza

$$dH'_1 = dH'_2$$

o, sostituendo questi differenziali con i loro valori,

$$S_1 dT - Av_1 dp = S_2 dT - Av_2 dp$$

Da questa relazione deduciamo

$$\frac{dT}{dp} = A \frac{v_1 - v_2}{S_1 - S_2}$$

Cerchiamo $S_1 - S_2$. Dal valore

$$S = mS_1 + (1 - m)S_2$$

dell'entropia del sistema deduciamo

$$dS = mdS_1 + (1 - m)dS_2 + dm(S_1 - S_2)$$

Abbiamo trovato alla §198

$$dS = mdS_1 + (1 - m)dS_2 + \frac{Ldm}{T}$$

Abbiamo quindi per confronto

$$S_1 - S_2 = \frac{L}{T}$$

Ne deriva per il valore di $\frac{dT}{dp}$

$$\frac{dT}{dp} = A(v_1 - v_2) \frac{T}{L}$$

204. Il volume specifico v_1 del vapore è più grande del volume specifico v_2 del liquido, quindi il secondo membro di questa uguaglianza è positivo. La temperatura di ebollizione di un liquido deve pertanto crescere con la pressione.

La stessa formula è applicabile al fenomeno della fusione; è cambiato solo il significato delle lettere, L è allora il calore latente della fusione, v_1 il volume specifico del liquido, v_2 quello del solido. La densità di un corpo allo stato liquido è generalmente più piccola che allo stato solido, v_1 è quindi maggiore di v_2 e la temperatura di fusione deve crescere quando si aumenta la pressione. Per l'acqua e alcuni altri corpi il cui volume diminuisce fondendo, v_1 è minore di v_2 e questi corpi devono fondere ad una temperatura tanto più bassa quanto la pressione è più alta.

L'esperienza ha confermato queste diverse conseguenze. La tensione massima del vapore emesso da un liquido o un solido aumenta con la temperatura. M. Bunsen ha constatato che la temperatura di fusione del bianco di balena e della paraffina, che aumentano di volume fondendo, cresce con la pressione. L'abbassamento della temperatura di fusione del ghiaccio quando si innalza la pressione è stato evidenziato da M. James Thomson e da M. Mousson. M. James Thomson ha pure determinato il valore di questa temperatura per diverse pressioni; i valori che ha trovato presentano un accordo molto soddisfacente con quelli dedotti dalla formula: anche l'esperienza ha fornito $-0^\circ,059$ e $-0^\circ,129$ per le temperature di fusione alle pressioni di 8^{atm} , e di 16^{atm} , 8; la formula porta ai valori $-0^\circ,061$ e $-0^\circ,126$ per le stesse pressioni.

205. Nota sulla relazione che lega la temperatura e la pressione in un cambiamento di stato reversibile.

Poiché la temperatura e la pressione sono, in un cambiamento di stato reversibile, legati dalla relazione 13.0.79, 13.0.80 o 13.0.81, sembra che sia facile verificare la loro esattezza, confrontandole con le relazioni date dall'esperienza, confrontando, per esempio, la relazione 13.0.79 con quelle ottenute dalle esperienze di Regnault, che forniscono la tensione massima di un vapore in funzione della temperatura. In realtà, questo confronto è impossibile.

Infatti l'entropia e l'energia interna di un vapore, che compaiono nell'espressione della funzione H'_1 , sono note a meno di una costante arbitraria. Se quindi S_1 e U_1 rappresentano queste quantità, $S_1 + \alpha_1$ e $U_1 + \beta_1$ le rappresenteranno altrettanto bene, con α_1 e β_1 due costanti arbitrarie. La funzione H'_1 avente come espressione

$$H'_1 = TS_1 - U_1 - Apv$$

diviene

$$H'_1 + \alpha_1 T - \beta_1$$

quando si prendono le ultime espressioni dell'entropia e dell'energia interna del liquido, Per ragioni analoghe la funzione H'_2 contiene due costanti arbitrarie e possiamo scriverla

$$H'_2 + \alpha_2 T - \beta_2$$

La relazione 13.0.79 diviene allora

$$H'_1 + \alpha_1 T - \beta_1 = H'_2 + \alpha_2 T - \beta_2$$

o

$$H'_1 + \alpha T - \beta = H'_2$$

ponendo

$$\alpha_1 - \alpha_2 = \alpha \quad \beta_1 - \beta_2 = \beta$$

Questa nuova relazione contenente due costanti arbitrarie non può quindi fornire la legge della variazione delle tensioni di vapore con la temperatura. L'esperienza sola permette di trovare questa legge.

206. Formula di Clausius

Tuttavia, M. van der Waals e, un poco più tardi, Clausius hanno potuto, modificando le ipotesi di Bernoulli sulla costituzione molecolare dei gas, trovare in questo caso il significato di queste costanti. Da queste ricerche, questi scienziati hanno dedotto la relazione che lega le variabili p, v, T nel caso dei gas. La relazione data da Clausius è

$$p = \frac{RT}{v - \alpha} - \frac{\mu}{T(v + \beta)^2}$$

Abbiamo già detto che, dai calcoli di M. Sarrau, essa rende perfettamente conto dei risultati sperimentali forniti dallo studio della comprimibilità e della dilatazione dei gas, e abbiamo mostrato che essa è in accordo con le conseguenze delle esperienze di Joule e sir W. Thomson.

Ma alcune esperienze sembrano provare che i cambiamenti di stato sono trasformazioni continue, che vi è, in particolare, continuità nei fenomeni che fanno passare un corpo dallo stato liquido allo stato di vapore. Clausius suppone che sia proprio così e ammette che questa continuità si ritrovi nelle relazioni che esprimono le proprietà fisiche del corpo nei suoi diversi stati. Da ciò, risulta che la formula precedente, applicabile ai gas e ai vapori, lo deve essere anche ai liquidi nelle vicinanze del punto di ebollizione. Questa estensione della formula conduce ad alcune conseguenze interessanti che esamineremo. Esse permettono infatti di dare una spiegazione plausibile dei fenomeni osservati nelle celebri esperienze di Andrews.

207. Supponiamo T costante e costruiamo la curva che rappresenta l'isoterma ponendo v come ascisse e p come ordinate.

Per i valori positivi della pressione, v è, dalla formula, necessariamente maggiore di α ; basta quindi far variare v da α fino all'infinito. Quest'ultimo valore dà $p = 0$.

I valori massimi e minimi di p sono dati dall'equazione

$$\frac{RT}{(v - \alpha)^2} - \frac{2\mu}{T(v + \beta)^2} = 0$$

ottenuti uguagliando a zero la derivata di p rispetto a v .

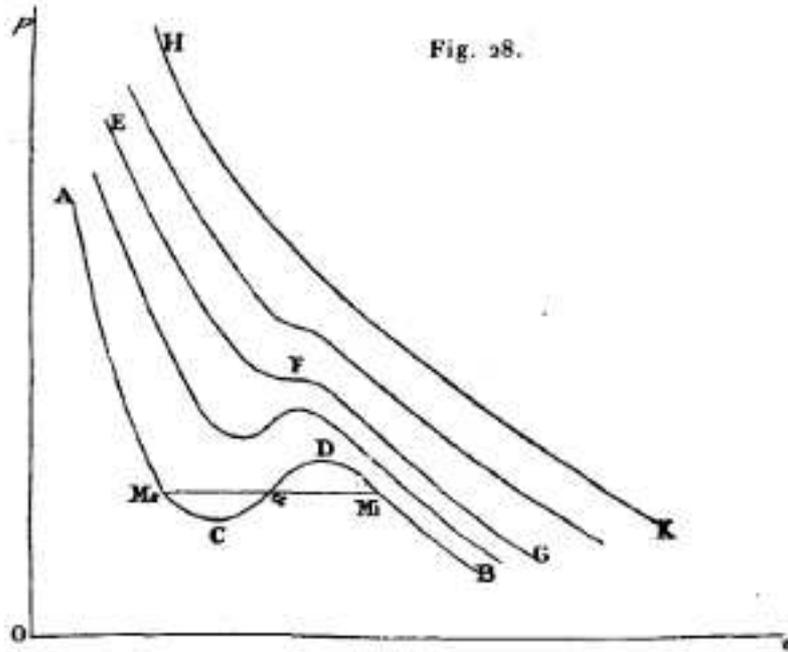
Questa equazione si può scrivere

$$(13.0.82) \quad RT(v + \beta)^2 - \frac{2\mu}{T}(v - \alpha)^2 = 0$$

ed è di terzo grado in v . Per $v = \alpha$ e per $v = \infty$ il suo primo membro è positivo; di conseguenza, tra questi limiti questa equazione possiede un numero pari di radici, 2 o 0. Si possono quindi presentare due casi.

208. Quando la temperatura T è molto grande anche il primo termine dell'equazione precedente lo è; il secondo $\frac{2\mu}{T}(v - \alpha)^2$ è al contrario molto piccolo.

Di conseguenza, per tutti i valori di v compresi tra α e ∞ il primo membro dell'equazione conserva il segno del suo primo termine e il numero di radici comprese tra questi limiti è zero. Allora la pressione non presenta né massimo né minimo, e la curva isoterma è del tipo rappresentato in HK nella figura 28.



Se, al contrario, il valore di T è piccolo, il coefficiente $\frac{2\mu}{T}$ del secondo termine dell'equazione è grande. Questo termine dà quindi il suo segno al primo membro dell'equazione per valori di v sufficientemente lontani da α . Il primo membro è allora negativo e, di conseguenza, di segno contrario ai valori che assume ai limiti. È quindi in questo caso che avremo due radici tra questi limiti. Ad una corrisponde un massimo D e all'altra un minimo C ; $ACDB$ è allora la curva isoterma.

209. Il caso intermedio è quello per cui l'equazione presenta un radice doppia. La temperatura corrispondente si otterrà eliminando v tra questa equazione e quella che si ottiene uguagliando a zero la derivata del primo membro. Quest'ultima è

$$3RT - (v + \beta)^2 - 4\frac{\mu}{T}(v - \alpha) = 0$$

ne deduciamo

$$(13.0.83) \quad \frac{(v + \beta)^2}{(v - \alpha)} = \frac{4\mu}{3RT^2}$$

L'equazione 13.0.82 ci dà

$$\frac{(v + \beta)^3}{(v - \alpha)^2} = \frac{2\mu}{RT^2}$$

e, dividendo i due membri di questa uguaglianza per ciascuno dei membri della precedente, si ottiene

$$(13.0.84) \quad \frac{v + \beta}{v - \alpha} = \frac{3}{2}$$

La divisione della relazione 13.0.83 per la relazione 13.0.84 fornisce l'uguaglianza

$$v + \beta = \frac{8\mu}{9RT^2}$$

e allora la relazione 13.0.84 dà

$$v - \alpha = \frac{16\mu}{27RT^2}$$

Sottraiamo membro membro questa uguaglianza alla precedente; si ha

$$\alpha + \beta = \frac{8\mu}{27RT^2}$$

da cui otteniamo per il valore di T

$$T = \sqrt{\frac{8}{27} \frac{\mu}{R(\alpha + \beta)}}$$

Questa temperatura è detta *temperatura critica*; l'isoterma corrispondente è rappresentata in figura da *EFG*. Essa presenta un punto di flesso a tangente orizzontale nel punto *F* per il quale v è uguale alla radice doppia dell'equazione 13.0.82. Questo punto *F* è il *punto critico*.

210. Se esaminiamo queste curve, constatiamo che quelle corrispondenti alle temperature più elevate della temperatura critica non possono essere tagliate in più di un punto da una parallela all'asse v ; per una temperatura e una pressione stabilite, il volume specifico possiede quindi un solo valore. Ne deriva che il corpo può esistere sotto un solo stato a questa temperatura, poiché, se potesse assumere lo stato gassoso e lo stato liquido, possiederebbe per la stessa pressione (la tensione massima del vapore) due diversi volumi specifici. D'altra parte, per motivi di continuità, questo stato è lo stesso per tutte le temperature al di sopra della temperatura critica; è pertanto lo stato gassoso, poiché, per temperature sufficientemente elevate, l'intero corpo si trova allo stato gassoso.

Le curve, come la *ACDB*, che corrispondono alle temperature inferiori a quella critica, possono essere tagliate in tre punti M_1 , α e M_2 da una parallela a Ov ; il volume specifico del corpo può quindi avere tre diversi valori.

Due di essi corrispondono allo stato liquido e allo stato di vapore; il volume specifico del corpo in quest'ultimo stato essendo maggiore rispetto a quello liquido, il corpo deve essere liquido in M_2 e vapore in M_1 . La porzione M_2A della curva per la quale il volume specifico è minore rispetto a M_2 deve corrispondere allo stato liquido; per la parte M_1B il corpo deve essere allo stato di vapore, poiché il volume specifico è maggiore rispetto a M_1 .

La formula di Clausius concorda assai bene con i risultati delle esperienze di Andrews, che sono precedenti alle ricerche teoriche di Clausius; essa indica l'esistenza di una temperatura al di sopra della quale è impossibile liquefare un vapore, qualunque sia la compressione.

211. Ma la forma delle curve, per le temperature inferiori a quella critica, differisce da quella che si ottiene sperimentalmente. Infatti, al momento della vaporizzazione del liquido, la pressione conserva lo stesso valore per tutta la durata della vaporizzazione; la curva relativa allo stato liquido si raccorda quindi con una retta parallela a Ov con la curva relativa allo stato gassoso. Di conseguenza, se M_1M_2 corrisponde alla tensione massima del vapore per la temperatura dell'isoterma considerata, la legge sperimentale che lega la pressione al volume è rappresentata da

$$AM_2M_1B$$

Importa conoscere ciò che avviene in queste diverse trasformazioni. Nella vaporizzazione ordinaria, il corpo passa dallo stato liquido a quello gassoso, cioè dal punto M_2 al punto M_1 lungo la retta M_2M_1 ; in un punto qualsiasi di questa retta il corpo è in parte allo stato liquido, in parte allo stato di vapore. Se, al contrario, fosse possibile far passare il corpo dal punto M_2 al punto M_1 , lungo la curva di Clausius, il corpo, in ogni istante di questa trasformazione, *sarà tutto nello stesso stato* e passerà dallo stato liquido allo stato di vapore con un serie continua di stati intermedi.

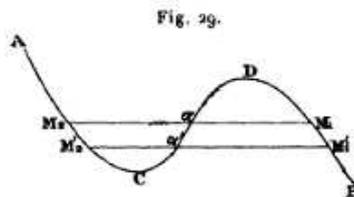
Tuttavia la parte M_2C della curva data dalla formula di Clausius corrisponde ad uno stato del corpo perfettamente realizzabile, sebbene on genere non si produca. Secondo la curva, il corpo è allora liquido e la sua pressione è inferiore alla tensione massima del vapore. Queste sono le condizioni realizzate da un liquido surriscaldato. Possiamo quindi ammettere che, per la parte M_2C della curva di Clausius, il corpo si trova in questo stato.

D'altra parte, esperienze di MM. Wulner e Gotrian hanno dimostrato che un vapore può conservare il suo stato anche sottoposto ad una pressione superiore a quella che, nelle condizioni normali, provoca la sua liquefazione. La porzione M_1D della curva corrisponderà quindi a questo stato del corpo.

La parte $C\alpha D$ non corrisponde ad alcuno stato conosciuto. Ma, se si vuole conservare la continuità, è necessario che le parti AM_2C e DM_2B dell'isoterma siano collegate tra loro.

212. Queste considerazioni si trovano confermate dall'instabilità degli stati dei corpi corrispondenti ai diversi punti di M_2CDM_1 .

Tracciamo una retta parallela a Ov che interseca la curva in tre punti $M_2\alpha'$ e M_1' (fig. 29).



A questi tre punti corrispondono tre stati del corpo, per una stessa pressione e temperatura. Qual è il più stabile di questi tre stati?

Abbiamo visto (§192) che la condizione di possibilità di un fenomeno, quando la temperatura e la pressione non cambiano, è

$$dH' > 0$$

Lo stato più stabile deve quindi essere quello per il quale H' ha il valore più grande, poiché non si può passare da questo stato ad un altro senza che vi sia diminuzione di H' , trasformazione impossibile in base alla precedente disequaglianza se le condizioni di temperatura e di pressione non cambiano. Lo stato più instabile è necessariamente quello per il quale H' ha il valore più piccolo, poiché è allora possibile passare da questo stato a tutti gli altri.

213. Cerchiamo quindi i valori H'_1, H'_α, H'_2 della funzione H' nei punti M'_1, α', M'_2 . Per una trasformazione elementare qualsiasi, si ha

$$dH' = SdT - Avdp$$

e, di conseguenza, per una trasformazione isoterma:

$$dH' = -Avdp$$

La variazione di H' quando si passa dal punto M'_2 al punto α' , lungo la curva $M'_2C\alpha'$, è quindi

$$H'_\alpha - H'_2 = -A \int vdp$$

o

$$H'_\alpha - H'_2 = -A \text{Area}_{M'_2C\alpha'}$$

ne deriva

$$H'_\alpha < H'_2$$

Quando si passa dal punto M'_2 al punto M'_1 lungo la curva $M'_2CDM'_1$, la variazione di H' è

$$H'_1 - H'_2 = -A \int vdp = A(\text{Area}_{M'_2C\alpha'} - \text{Area}_{\alpha'DM'_1})$$

Ma il ciclo $M_2CD\alpha M_2$ costituisce un ciclo chiuso isoterma, poiché lungo la retta M_2M_1 che rappresenta la trasformazione del liquido in vapore sotto la pressione massima di questo vapore, la temperatura non cambia; l'area limitata da questo ciclo è quindi nulla (§194) e si ha

$$\text{Area}_{M_2C\alpha} + \text{Area}_{\alpha DM_1} = 0$$

In conseguenza della posizione della retta $M'_2M'_1$, l'area $M'_2C\alpha'$ è più piccola dell'area $M_2C\alpha$, mentre l'area $\alpha'DM'_1$ è maggiore dell'area αDM_1 ; di conseguenza

$$-\text{Area}_{M'_2C\alpha'} + \text{Area}_{\alpha'DM'_1} > 0$$

e da questa disequaglianza deriva la seguente

$$H'_1 > H'_2$$

213 bis. I valori della funzione H' nei tre punti M'_2, α', M'_1 soddisfano quindi alle disequaglianze

$$H'_\alpha < H'_2 < H'_1$$

Di conseguenza, lo stato più stabile è quello che corrisponde al punto M'_1 , cioè allo stato gassoso. È questo lo stato che il corpo generalmente assume; assumerà gli altri due stati solo eccezionalmente e li abbandonerà per assumere lo stato di vapore sotto l'influenza della più piccola causa.

Se avessimo tracciato la retta $M'_1\alpha'M'_2$ al di sopra di M_1, α, M_2 , avremmo trovato

$$H'_\alpha < H'_1 < H'_2$$

È quindi lo stato corrispondente al punto M'_2 , cioè lo stato liquido, che è allora il più stabile.

Queste diverse conclusioni sono in accordo con le ipotesi avanzate ammettendo che M_2C corrisponde a un liquido surriscaldato e DM_1 a un vapore soprasaturo; questi due stati sono infatti instabili; inoltre, un liquido surriscaldato assume bruscamente lo stato gassoso e un vapore soprasaturo si condensa immediatamente sotto l'influenza della più piccola causa.

Infine, gli stati corrispondenti ai punti della curva CD essendo ancora più instabili dei precedenti, si spiega come mai non si siano potuti realizzare.

MACCHINE A VAPORE

214. Rendimento industriale di una macchina termica

Il rendimento industriale di una macchina termica è molto diverso dal rendimento del ciclo che descrive il corpo che si trasforma. Per l'industriale, i due fattori importanti di una macchina sono: la quantità di carbone bruciata nell'unità di tempo e la potenza o quantità di lavoro che questa macchina è in grado di produrre nella stessa unità di tempo. Il rapporto tra queste due quantità, espresse in calorie, è il *rendimento industriale*.

Questo rendimento è sempre molto piccolo. Per lungo tempo, le migliori macchine a vapore consumavano almeno 1^{kg} di carbone all'ora e per cavallo vapore. Si sono compiuti poi dei progressi, ma l'ordine di grandezza è rimasto lo stesso. 1^{kg} di carbone libera in media 7500^{cal} dalla sua combustione e il cavallo vapore che rappresenta un lavoro di 75^{kgm} al secondo, ci dà per il rendimento industriale di queste macchine

$$\frac{75 \times 60 \times 60}{425} : 7500 = \frac{36}{425}$$

circa $\frac{1}{12}$. Una buona macchina a vapore fornisce quindi, al massimo, un dodicesimo del lavoro che corrisponde alla quantità di calore prodotta dalla combustione del carbone.

215. Questo risultato non deve sorprendere. Tutto il calore prodotto dal carbone non è assorbito dalla caldaia; una parte è persa per irraggiamento, un'altra se ne va con il gas caldo prodotto dalla combustione. Anche la quantità di calore assorbita dalla caldaia non è completamente trasformata in calore; una parte è, dal principio di Carnot, trasportata al condensatore. Infine, questo lavoro è esso stesso in parte assorbito dai meccanismi che trasformano il movimento alternato del pistone in moto circolare continuo. Il rendimento industriale è quindi il prodotto di tre fattori minori dell'unità; tutto ciò spiega il suo basso valore.

Se chiamiamo Q_0 la quantità di calore prodotta dal carbone; Q_1 quella assorbita dalla caldaia; τ , il lavoro indicato, cioè il lavoro prodotto dal corpo che si trasforma e la cui misura si fa per mezzo dell'indicatore di Watt (§ 63), e τ' , il lavoro misurato sull'albero che trasmette il moto rotatorio grazie al freno dinamometrico, abbiamo come valore del rendimento industriale

$$\frac{A\tau'}{Q_0} = \frac{Q_1}{Q_0} \times \frac{A\tau}{Q_1} \times \frac{\tau'}{\tau}$$

La Termodinamica si occupa di uno solo di questi fattori; il rapporto $\frac{A\tau}{Q_1}$ che è detto *rendimento termico* della macchina. Esso ha evidentemente lo stesso valore, qualunque sia la massa del corpo che si trasforma durante la successione dei tempi; possiamo quindi supporre questa massa uguale all'unità¹.

216. Rendimento termico.

Il valore di questa quantità, come quella del rapporto $\frac{\tau}{Q_1}$, dipende dalla natura del ciclo descritto dal vapore. Abbiamo visto (§ 124) che, per un ciclo di Carnot, si ha

$$\frac{\tau}{Q_1} = E \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

Come per ogni altro ciclo, il rendimento è al più uguale a questa quantità, il rendimento termico di una macchina ha come valore massimo

$$\frac{A\tau}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

Ma i ragionamenti fatti per dimostrare che il rendimento di un ciclo qualsiasi non può superare quello di un ciclo di Carnot suppongono che lo stato del corpo che trasforma è, in ogni istante, completamente definito dalle due variabili p e T . Questa condizione non può essere rigorosamente verificata nelle macchine termiche. Convienne quindi dare una nuova dimostrazione che si appoggia sul teorema di Clausius generalizzato.

Da questo teorema abbiamo, chiamando dQ_1 la quantità di calore assorbita dal corpo che si trasforma e dQ_2 quella che esso cede,

$$\int \frac{dQ}{T} = \int \frac{dQ_1}{T} - \int \frac{dQ_2}{T} < 0$$

¹Il rendimento termico non differisce pertanto dal rendimento $\frac{\tau}{Q}$ di un ciclo se non per il coefficiente A . Per evitare confusione, alcuni autori chiamano *coefficiente economico* il rapporto $\frac{\tau}{Q_1}$

Se T_1 è il valore massimo, e T_2 il valore minimo di T , si ha

$$\int \frac{dQ_1}{T} > \int \frac{dQ_1}{T_1} = \frac{Q_1}{T_1}$$

e

$$\int \frac{dQ_2}{T} < \int \frac{dQ_2}{T_2} = \frac{Q_2}{T_2}$$

La disuguaglianza di Clausius diviene quindi

$$\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} < 0$$

o

$$\frac{Q_2}{Q_1} > \frac{T_2}{T_1}$$

Ma dall'uguaglianza

$$A\tau = Q_1 - Q_2$$

data dal principio di equivalenza, deduciamo

$$\frac{A\tau}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}$$

Di conseguenza,

$$\frac{A\tau}{Q_1} < 1 - \frac{T_2}{T_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

Il limite superiore del rendimento termico è quindi, per ogni ciclo chiuso descritto,

$$(14.0.85) \quad \frac{A\tau}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

217. Valore massimo del rendimento termico di una macchina a vapore

Questo valore limite tende all'unità quando T_1 aumenta e T_2 diminuisce. Si può quindi teoricamente ottenere una macchina termica con un rendimento elevato prendendo per T_1 e T_2 valori opportuni. Ma è praticamente impossibile che ciò avvenga, in quanto le due temperature possono variare solo entro limiti ristretti.

Nelle macchine a vapor acqueo la temperatura massima T_1 è quella della caldaia. Essa è limitata dalla resistenza delle pareti della caldaia stessa, sulle quali si esercita la pressione del vapore. Questa pressione cresce rapidamente con la temperatura: essa è di 5^{atm} a $152^\circ C$ e di 10^{atm} a 180° . Non si può, pena rischio di esplosione, superare la temperatura di 200° ; il valore di T_1 è allora

$$273 + 200 = 473$$

La temperatura T_2 è pure limitata. Se la macchina non possiede un condensatore la pressione del vapore, all'uscita dal cilindro, deve essere almeno uguale a quella dell'atmosfera; la sua temperatura è quindi almeno $100^\circ C$. Si ha quindi

$$T_2 \geq 373^\circ$$

Quando la macchina possiede un condensatore, T_2 è la temperatura del condensatore. Ma questa temperatura è necessariamente maggiore di quella dell'aria dell'ambiente; essa è in genere di $40^\circ C$; di conseguenza si ha

$$T_2 = 273 + 40 = 313$$

Ma ammettiamo anche che il vapore esca dal cilindro con la pressione massima α del vapore per la temperatura del condensatore. In genere, non è così. Il condensatore contiene sempre, malgrado l'utilizzo di pompe ad aria, una certa quantità di aria la cui pressione β si aggiunge a quella del vapore. Di conseguenza, il vapore che esce dal cilindro avrà una pressione maggiore di $\alpha + \beta$ e la sua temperatura è maggiore di quella del condensatore.

Se prendiamo per T_1 e T_2 i valori 473 e 313 che sono i limiti estremi pratici, otteniamo per il rendimento massimo

$$\frac{473 - 313}{473} \simeq 0,36$$

218. Tentativi fatti per aumentare il rendimento di una macchina termica.

Al limite sarebbe possibile portare la temperatura T_2 ad un valore di poco superiore a quella dell'acqua che alimenta il condensatore, cioè circa 20° . Basterebbe prendere una quantità di acqua sufficientemente grande ed estrarre il massimo di aria possibile. Si aumenterà così il rendimento della macchina, ma questo vantaggio sarà ampiamente compensato dal lavoro che si dovrà chiedere, per ottenerlo, alle pompe ad acqua e ad aria. Altre modalità devono essere impiegate se si vuole abbassare T_2 .

M. du Tremblay ha proposto di abbassare in modo considerevole la temperatura T_2 impiegando la maggior parte del calore prodotto dalla condensazione per vaporizzare l'etere; questo etere verrebbe raccolto in un secondo condensatore. Questo processo non è stato sperimentato.

219. Non potendo abbassare la temperatura T_2 , si è provato ad aumentare la temperatura T_1 . Non potendo ottenere questo risultato con il vapore acqueo saturo, ci si è indirizzati verso l'aria. Per questa sostanza, come del resto per tutti i gas, la pressione non è funzione unicamente della temperatura ed è possibile avere una temperatura elevata senza che la pressione divenga pericolosa. L'impiego dell'aria come agente di trasformazione offre vantaggi e, infatti, il rendimento termico delle macchine ad aria calda è maggiore di quelle a vapore.

Ma questo vantaggio è ampiamente bilanciato dagli inconvenienti che presenta questo tipo di motore: l'aria calda brucia l'olio destinato a ridurre l'attrito degli organi della macchina; inoltre, ossida le parti metalliche. Per questi motivi gli attriti sono notevoli e assorbono una significativa quantità di lavoro; di conseguenza, il rapporto $\frac{\tau}{\tau'}$ tra il lavoro utilizzabile e quello potenziale è minore delle macchine a vapore. L'esiguità della pressione, che è tuttavia il solo motivo che fa preferire l'aria calda al vapor acqueo, presenta anch'essa un inconveniente, poiché il lavoro fornito per unità di massa, che è espresso da $\int pdv$, risulta molto piccolo. Bisogna quindi, per produrre per un tempo stabilito una quantità di lavoro uguale a quello di una macchina a vapor acqueo, consueta, una massa di gas notevole, che costringe a far assumere dimensioni esagerate alla macchina. La superficie da scaldare viene ad essere notevolmente aumentata e il calore perso per irraggiamento e attraverso i prodotti della combustione è molto più grande; il rapporto $\frac{Q_1}{Q_0}$ viene di conseguenza a diminuire.

Riassumendo, la sostituzione dell'aria con il vapore acqueo aumenta il rendimento termico delle macchine, ma diminuisce gli altri due rapporti $\frac{\tau}{\tau'}$ e $\frac{Q_1}{Q_0}$ che figurano nell'espressione del rendimento industriale. Quest'ultima quantità non varia significativamente. D'altra parte, il volume notevole che occupa necessariamente una macchina termica di potenza media aumenta il prezzo di acquisto e le spese di manutenzione per unità di potenza. Le macchine ad aria calda, sebbene progettate secondo criteri rigorosi, non hanno potuto rimpiazzare le macchine a vapore acqueo.

220. Impiego del vapore acqueo surriscaldato.

L'aumento di pressione che subisce un vapore quando aumenta la sua temperatura è molto minore quando questo vapore non saturo rispetto a quando è saturo. Si è quindi pensato di innalzare la temperatura limite T_1 *surriscaldando* il vapore prodotto, in condizioni di saturazione, ad una temperatura inferiore. Si poteva sperare di ottenere in tal modo un aumento del rendimento termico senza esagerare la pressione e evitando gli inconvenienti delle macchine ad aria calda. In realtà, il rendimento termico massimo non ha, come vedremo, che un aumento poco importante con il surriscaldamento. Tuttavia, in molti casi, l'esperienza ha mostrato l'utilità del surriscaldamento, ma la spiegazione deve essere cercata altrove. Vedremo poi qual è l'effetto nocivo del vapore condensato sulle pareti del cilindro. Se il vapore è sufficientemente surriscaldato, non solo arriva nel cilindro perfettamente secco, ma non si produce nemmeno condensazione sulle pareti. Raggiunto questo risultato, non si spinge oltre il surriscaldamento.

Nelle turbine, un certo surriscaldamento può ugualmente essere utile, poiché le goccioline liquide generano attriti.

In tutti i casi, mi propongo di dimostrare che l'effetto utile del surriscaldamento non è dovuto al motivo che l'aveva fatto inizialmente adottare.

221. Nuovo limite superiore del rendimento di una macchina a vapore.

Per questo cercheremo un limite superiore più preciso del rendimento e faremo poi il calcolo per una macchina a vapore saturo e per una macchina a vapore surriscaldato.

Abbiamo già trovato l'espressione

$$\frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

per il valore massimo del rendimento di una macchina del primo tipo. Ma se si riprende il ragionamento che ci ha portato a questa espressione, si vede che questo valore massimo non può essere raggiunto se

$$\int \frac{dQ_1}{T} = \int \frac{dQ_1}{T} \quad e \quad \int \frac{dQ_2}{T} = \int \frac{dQ_2}{T}$$

Queste due uguaglianze non sono soddisfatte in generale poiché si ha $T < T_1$ e $T > T_2$ e che il ciclo reale del vapore si discosta molto dal ciclo di Carnot.

222. Ma è possibile trovare un limite più preciso nel modo seguente: applichiamo il teorema di Clausius al sistema formato dal cilindro della macchina, la caldaia, il condensatore e dall'acqua e dal vapore che vi è contenuto. Per poter pensare il ciclo descritto come chiuso, conviene supporre che l'acqua di alimentazione sia assorbita dal condensatore e che quest'ultima apparecchiatura, detta *condensatore di superficie*, sia raffreddato esternamente da una corrente d'aria. Queste due ipotesi non sono in genere ottenibili praticamente. La prima ci condurrà ad ammettere un rendimento troppo elevato (che non è un inconveniente, poiché cerchiamo solo un limite superiore a tale rendimento), poiché la temperatura dell'acqua di alimentazione è in genere inferiore a quella del condensatore. La seconda è all'incirca indifferente. Posto ciò, gli scambi di calore ai quali questo sistema è sottoposto sono i seguenti:

- (1) Una quantità di calore Q_1 è ceduta dal bruciatore all'acqua di alimentazione e all'acqua della caldaia;
- (2) Una quantità di calore Q_2 è ceduta per la condensazione dell'acqua che raffredda tale apparecchiatura;
- (3) Una certa quantità di calore è persa per irraggiamento; per ora la trascureremo, e ciò ci porterà ancora ad ammettere un rendimento troppo elevato.

Abbiamo, dal teorema di Clausius

$$\int \frac{dQ_1}{T} - \int \frac{dQ_2}{T} < 0$$

o, poiché $T > T_2$,

$$\int \frac{dQ_2}{T} < \int \frac{dQ_2}{T_2} = \frac{Q_2}{T_2}$$

quindi

$$\int \frac{dQ_1}{T} < \frac{Q_2}{T_2}$$

Per calcolare l'integrale al primo membro, osserviamo che la temperatura alla quale l'acqua assorbe calore non può essere considerata costante. Questa acqua ha, infatti, al suo arrivo nella caldaia, una temperatura assai inferiore a quella di vaporizzazione, e, per raggiungere quest'ultima, essa assorbe calore a diverse temperature. Generalmente anche la temperatura di questa acqua è inferiore a quella del condensatore, poiché, in un gran numero di macchine, l'alimentazione avviene per mezzo dell'*iniettore* di Giffard che funziona in modo opportuno solo con acqua più fredda di quella esce dal condensatore. Tuttavia, affinché il ciclo dell'acqua che si trasforma sia chiuso e che il teorema di Clausius sia applicabile, trascureremo la quantità di calore che bisogna fornire all'acqua di alimentazione per portarla alla temperatura del condensatore.

223. Supponiamo quindi l'acqua alla temperatura T_2 , e calcoliamo la quantità di calore che bisogna fornire alla massa unitaria per trasformarla in vapore saturo alla temperatura T_1 secondo il valore dell'integrale $\int \frac{dQ_1}{T}$ per questa trasformazione.

Quando la temperatura dell'acqua si innalza di dT , essa assorbe una quantità di calore CdT , con C il calore specifico alla pressione che esiste nella caldaia. Questo calore specifico differisce di poco dall'unità; se supponiamo che sia uguale a 1, abbiamo, per la trasformazione che porta l'acqua da T_2 a T_1 ,

$$\int dQ_1 = \int dT = T_1 - T_2$$

e

$$\int \frac{dQ_1}{T} = \int \frac{dT}{T} = \log \frac{T_1}{T_2}$$

Quando l'acqua vaporizza, assorbe una quantità di calore uguale al calore latente di vaporizzazione L alla pressione della caldaia. Siccome la temperatura rimane uguale a T_1 durante questa trasformazione,

$$\int \frac{dQ_1}{T} = \frac{L}{T_1}$$

Abbiamo quindi, per l'insieme delle due precedenti trasformazioni,

$$\int dQ_1 = Q_1 = T_1 - T_2 + L$$

e

$$\int \frac{dQ_1}{T} = \log \frac{T_1}{T_2} + \frac{L}{T_1}$$

224. Ma, se poniamo

(14.0.86)

$$\log \frac{T_1}{T_2} + \frac{L}{T_1} = \frac{T_1 - T_2 + L}{T_1'}$$

l'ultimo integrale diviene

$$\int \frac{dQ_1}{T} = \frac{Q_1}{T_1'}$$

e l'uguaglianza di Clausius ci dà

$$\frac{Q_1}{T_1'} - \frac{Q_2}{T_2} < 0$$

Da questa relazione e da quella che ci fornisce il principio di equivalenza

$$A\tau = Q_1 - Q_2$$

deduciamo

(14.0.87)

$$\frac{A\tau}{Q_1} < \frac{T_1' - T_2}{T_1'}$$

Questa espressione del rendimento termico non differisce dall'espressione 14.0.85 già trovata se non per la sostituzione di T'_1 con T_1 . Essa darà un valore più vicino al valore reale se T'_1 è minore di T_1 ; ed è ciò che si verifica.

Infatti, per $T'_1 = T_1$, il secondo membro della relazione che definisce T'_1 diviene

$$\frac{T_1 - T_2}{T_1} + \frac{L}{T_1}$$

Abbiamo ora per il primo membro

$$\log \frac{T_1}{T_2} + \frac{L}{T_1} = \log \left(1 + \frac{T_1 - T_2}{T_2} \right) + \frac{L}{T_1}$$

o, sviluppando in serie il logaritmo,

$$\frac{L}{T_1} + \frac{T_1 - T_2}{T_2} - \frac{1}{2} \left(\frac{T_1 - T_2}{T_2} \right)^2 + \frac{1}{3} \left(\frac{T_1 - T_2}{T_2} \right)^3 - \dots$$

La differenza $T_1 - T_2$ è minore di T_2 , e i termini della serie vanno decrescendo, e si ha

$$\log \frac{T_1}{T_2} + \frac{L}{T_1} > \frac{T_1 - T_2}{T_2} + \frac{L}{T_1}$$

e, a maggior ragione,

$$\log \frac{T_1}{T_2} + \frac{L}{T_1} > \frac{T_1 - T_2}{T_1} + \frac{L}{T_1}$$

Il primo membro della relazione è quindi maggiore del secondo per $T'_1 = T_1$; di conseguenza, si può avere uguaglianza solo per $T'_1 < T_1$.

225. Espressione del rendimento massimo quando il vapore è surriscaldato.

Supponiamo ora il vapore surriscaldato, e siano T_2 la temperatura del condensatore, T_1 quella della caldaia, e T_0 quella del vapore surriscaldato.

Avremo, come in precedenza, trascurando il calore peso per irraggiamento,

$$\int \frac{dQ_2}{T} < \frac{1}{T_2} \int dQ_2 = \frac{Q_2}{T_2}$$

Per avere il calore assorbito dall'acqua per passare dalla temperatura T_2 alla temperatura T_0 ci basta aggiungere all'espressione trovata per Q_1 , alla § 223, il calore che bisogna fornire al vapore per portarlo da T_1 a T_0 .

Se indichiamo con C il calore specifico del vapore alla pressione che regna nella caldaia, e se supponiamo che rimanga costante, abbiamo per questa quantità di calore supplementare $C(T_0 - T_1)$. Ne risulta per l'espressione del calore totale Q_1 assorbito dall'unità di massa d'acqua

$$Q_1 = T_1 - T_2 + L + C(T_0 - T_1)$$

Il termine complementare da aggiungere all'espressione trovata per $\int \frac{dQ_1}{T}$ è

$$\int \frac{CdT}{T} = C \log \frac{T_0}{T_1}$$

di conseguenza,

$$\int \frac{dQ_1}{T} = \log \frac{T_1}{T_2} + \frac{L}{T_1} + C \log \frac{T_0}{T_1}$$

Se quindi poniamo

$$(14.0.88) \quad \log \frac{T_1}{T_2} + \frac{L}{T_1} + C \log \frac{T_0}{T_1} = \frac{T_1 - T_2 + L + C(T_0 - T_1)}{T'_1}$$

avremo ancora per l'espressione del rendimento

$$\frac{A\tau}{Q_1} < \frac{T'_1 - T_1}{T'_1}$$

226. Effetti del surriscaldamento sul valore del rendimento.

Ci è allora facile renderci conto del vantaggio che presenta una macchina quando si surriscalda il vapore.

Per fissare le idee, ammettiamo che la temperatura della caldaia sia $150^{\circ}C$, quella del condensatore 40° e che il vapore surriscaldato raggiunga 250° . I valori di T_1 , T_2 e T_0 sono, in queste condizioni,

$$T_1 = 150 + 273 = 423$$

$$T_2 = 40 + 273 = 313$$

$$T_0 = 250 + 273 = 523$$

Se introduciamo questi valori nella relazione 14.0.88, otteniamo $T'_1 = 411^{\circ}$.

Nel caso in cui la stessa macchina funzionasse senza vapore surriscaldato, il vapore di T'_1 determinato dalla relazione 14.0.86 sarà 406° .

L'impiego del surriscaldamento aumenta molto poco la temperatura T'_1 ; di conseguenza, i valori del rendimento con o senza surriscaldamento devono differire di poco. Si trova infatti 0,238 nel primo caso e 0,204 nel secondo.

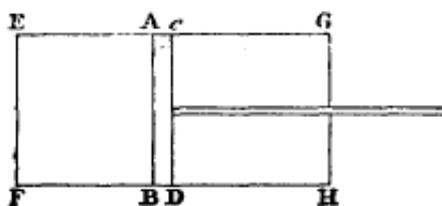
Questo piccolo aumento del rendimento si spiega con il fatto che la maggior parte del calore Q_1 è fornito al momento della vaporizzazione, cioè alla temperatura T_1 della caldaia, che vi sia o meno surriscaldamento del vapore. Il valore dell'integrale $\int \frac{dQ_1}{T}$ è quindi, nei due casi, assai poco diverso da $\frac{Q_1}{T_1}$ e, di conseguenza, i valori di T'_1 sono entrambi vicini a T_1 .

227. Macchine a vapore ad espansione

I diversi metodi proposti per aumentare il rendimento massimo delle macchine termiche presentano inconvenienti che le rendono quasi inapplicabili; i costruttori si sono sforzati di perfezionare il funzionamento e gli organi delle macchine a vapore in modo da ottenere un rendimento il più vicino possibile al massimo ottenibile per temperature fattibili della caldaia e del condensatore.

Il più importante di questi perfezionamenti è l'impiego generale dell'*espansione*. Nelle macchine a espansione l'immissione del vapore nel cilindro avviene solo durante una parte della durata della corsa del pistone; la comunicazione del cilindro con la caldaia è eliminata per un'altra parte di questa durata e il vapore agisce allora solo in virtù della sua espandibilità: è la fase di espansione. Da questa disposizione risulta una notevole economia di vapore, producendo la stessa quantità di lavoro; il rendimento termico ne viene quindi aumentato.

Fig. 30.



Ma affinché il pistone, arrivato al termine della propria corsa, possa ritornare indietro senza incontrare resistenza significativa, è necessario che la pressione sulla faccia AB (fig. 30), che in precedenza sosteneva l'azione del vapore, sia minore di quella che si esercita sull'altra faccia CD . Per realizzare questa condizione, lo spazio $ABEF$ è posto in comunicazione con il condensatore prima che il pistone arrivi al termine della sua corsa: è ciò che viene detto *scarico anticipato*.

Questa introduzione anticipata del vapore deve pure verificarsi nello spazio $EFAB$ quando, ritornando il pistone su se stesso, la distanza da EF diviene molto piccola. Se la pressione del vapore in questo spazio differisce poco da quella della caldaia nel momento in cui si apre l'apertura di ingresso, la quantità di vapore presa dalla caldaia è piccola. È facile realizzare tale condizione: basta eliminare la comunicazione, che esiste tra $ABEF$ e il condensatore dopo l'inizio del movimento di ritorno, un tempo sufficiente prima dell'immissione anticipata del vapore. Per tutto questo tempo, il vapore è compresso tra il pistone e il fondo EF del cilindro: è la fase di *compressione*.

Riassumendo, la durata di una corsa doppia del pistone si scompone in sei fasi periodiche che si susseguono nell'ordine seguente se si considera ciò che passa a sinistra del pistone e se si suppone che il suo moto avvenga da sinistra a destra:

- 1° Immissione
- 2° Espansione nella fase di andata
- 3° Scarico anticipato

- 4° Scarico
- 5° Compressione nella fase di ritorno
- 6° Immissione anticipata

228. Distribuzione del vapore mediante scatola di distribuzione e valvole

È evidente che la durata di ognuna di queste fasi influisce sul valore del rendimento della macchina. Lo scarico e l'immissione anticipati del gas non devono avere una durata troppo lunga, poiché, se queste fasi favoriscono in una certa misura il buon funzionamento della macchina, presentano un grave inconveniente: il lavoro del vapore durante queste fasi è resistente. Lo stesso per la fase della compressione durante la quale il vapore esercita sulla faccia anteriore del pistone una contro pressione che diminuisce il lavoro.

Ma, quando la distribuzione del vapore avviene per mezzo di una scatola di distribuzione, cosa assai frequente, la durata di ciascuna delle sei fasi non può variare arbitrariamente e, di conseguenza, non si possono sempre avere i valori richiesti per ottenere il miglior rendimento.

Infatti, nel movimento della scatola di distribuzione, andata e ritorno, si individuano quattro fasi: immissione del vapore, espansione, scarico, compressione. I quattro intervalli di tempo che separano gli istanti iniziali di queste fasi da quello in cui il pistone si avvia dipendono da tre quantità: L'ANGOLO DE CALAGE della manovella della scatola di distribuzione, la grandezza del rivestimento esterne ed interno. Esiste pertanto una relazione tra questi quattro intervalli di tempo e di conseguenza tra le durate delle sei fasi della corsa del pistone che dipendono necessariamente dal movimento della scatola di distribuzione.

Se il movimento dell'albero DE COUCHE della macchina, sul quale è fissato l'eccentrico della scatola di distribuzione, è messo in moto per mezzo di una manovella e di una biella attaccata alla barra del pistone, la relazione che collega i quattro intervalli di tempo mostra che la *durata* dell'espansione è uguale a quella della compressione nel caso limite in cui la biella e l'eccentrico vengono supposti infiniti. Siccome vi è vantaggio a spingere l'espansione molto avanti e, al contrario, ad avere solo una debole compressione, la relazione precedente sembra tale da impedire l'ottenimento del miglior rendimento. Tuttavia, producendosi l'espansione nel momento in cui il pistone si trova a metà corsa di andata e la compressione verso la fine della corsa di ritorno, la velocità del pistone è più grande durante l'espansione che la compressione, e, di conseguenza, sebbene la durata di queste fasi sia la stessa, l'espansione è molto più percepibile della compressione. Tuttavia si è sempre costretti, per non avere una compressione eccessiva, a prendere come durata comune della compressione e dell'espansione un valore più piccolo di quello che sarebbe conveniente per una buona espansione; ne deriva una durata troppo lunga allo scarico anticipato.

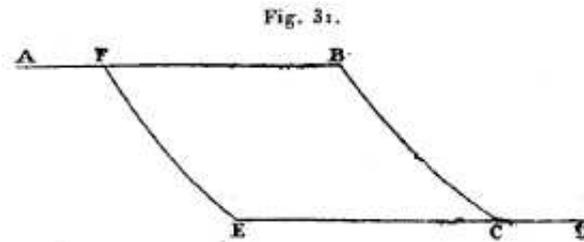
La durata dell'immissione anticipata è pure più lunga di quanto sarebbe conveniente. Ciò riguarda il fatto che le aperture di immissione del vapore si trovano solo poco a poco scoperte dalla scatola di distribuzione; la pressione del vapore, costretta ad attraversare una stretta apertura (*abbassamento della pressione* del vapore), è allora più piccola nel cilindro che nella caldaia durante i primi istanti dell'immissione. Se quindi si vuole che nel momento in cui il pistone ritorna su se stesso la pressione sia poco diversa da quella della caldaia, bisogna far iniziare l'immissione un tempo relativamente lungo prima che il pistone sia giunto alla fine della sua corsa. È necessario d'altra parte che l'apertura sia molto aperta nel momento in cui la velocità del pistone diviene significativa: senza questo gli attriti diverrebbero assai considerevoli.

229. Nelle macchine Corliss l'immissione e lo scarico avvengono tramite valvole che si aprono rapidamente ad un istante variabile a piacere; è quindi possibile spingere lo scarico lontano quanto si vuole, riducendo la durata della compressione allo stretto necessario. Inoltre, non si produce l'abbassamento di pressione del vapore all'inizio dell'immissione, e si può allora assegnare solo una durata molto breve all'immissione anticipata. Queste considerazioni spiegano perché le macchine Corliss sono spesso preferite alle macchine a scatola di distribuzione. Esse presentano tuttavia un inconveniente, inerente la loro superiorità: la complicazione degli organi di distribuzione.

230. Diagramma e rendimento di una macchina reversibile a cilindro impermeabile al calore.

La teoria della macchina a vapore ci mostrerà a quale punto le macchine reali si discostano da quelle teoriche; esponiamo dapprima la teoria di Clausius, che è stata per lungo tempo classica e che sarebbe esatta se le pareti del cilindro non scambiassero calore con il vapore; se, di conseguenza, queste pareti sono molto poco conduttrici, vedremo poi quanto le conseguenze di questa teoria siano differenti dalla realtà. Ammettiamo che le trasformazioni che subisce l'acqua siano reversibili e, prendendo come coordinate la pressione del vapore e il volume che esso occupa nel cilindro, costruiamo la curva delle trasformazioni per una macchina ad espansione il cui cilindro è impermeabile al calore.

Per tutta la durata della fase di immissione la pressione del vapore nel cilindro è uguale a quella della caldaia, poiché, a causa dell'ipotesi della reversibilità delle trasformazioni, trascuriamo le perdite di carico derivanti dall'attrito del vapore contro le pareti dei canali che lo portano dalla caldaia al cilindro.



Questa prima fase è quindi rappresentata dalla retta AB (fig. 31) parallela all'asse v .

L'espansione che segue il periodo di immissione è necessariamente adiabatico, poiché il cilindro è supposto impermeabile al calore. Al termine di questa espansione il vapore deve trovarsi alla temperatura del condensatore, a causa dell'ipotesi della reversibilità. La sua pressione è quindi quella del vapore acqueo saturo alla temperatura del condensatore e conserva lo stesso valore per l'intera durata dello scarico. Di conseguenza, la fase di espansione e quella di scarico anticipato sono rispettivamente rappresentate dalla curva BC e dalla retta CD .

Tornando indietro il pistone, il pistone diminuisce e la fase di scarico è rappresentata dalla retta DE .

La compressione che avviene poi è adiabatica e la pressione del vapore al termine di questa fase è quella della caldaia; essa è quindi rappresentata dalla curva EF .

Infine la parte della retta FA corrisponde alla sesta fase, l'immissione anticipata del vapore.

231. Sottolineiamo che, essendo supposte impermeabili le pareti del cilindro, tutto il calore ceduto dal vapore è assorbito dal condensatore; in altri termini, non vi è perdita di calore per irraggiamento. Se trascuriamo ancora la piccola quantità di calore che bisogna fornire all'acqua che alimenta la caldaia per innalzare la sua temperatura fino a quella del condensatore, ci troveremo nelle condizioni espone alla sezione 222. D'altro canto, il ciclo descritto dal vapore è reversibile. Di conseguenza, il rendimento termico della macchina assume il valore massimo $\frac{T_1' - T_2'}{T_1'}$, essendo T_1' dato dalla relazione 14.0.86.

La presenza di uno spazio tra il fondo del cilindro e il pistone, quando questo si trova al termine della sua corsa, non influisce sul valore di questo rendimento. Infatti, il diagramma conserva esattamente la stessa forma; vi è una variazione solo nella sua posizione rispetto all'asse delle pressioni: il punto A è su questo asse in assenza dello spazio tra cilindro e pistone, essendo il volume del vapore in tal caso nullo; si trova alla destra di questo asse in assenza dello spazio indicato. La forma del diagramma non subisce cambiamenti, il lavoro della macchina per colpo di pistone rimane lo stesso. Da un altro lato, la quantità di vapore necessaria ad un colpo di pistone non varia. Infatti, lo spazio tra pistone e cilindro, se esiste, è riempito dal vapore alla stessa pressione della caldaia all'inizio dell'immissione; non vi è alcuna cessione di vapore alla caldaia per riempirlo. La quantità di vapore non varia, e così è anche per il calore che si deve fornire per produrlo; di conseguenza, il rendimento della macchina rimane lo stesso, che vi sia o meno lo spazio tra cilindro e pistone.

232. La forma generale del diagramma cambia se il vapore, penetrando nel cilindro, trasporta anche gocce liquide. Tuttavia il valore del rendimento risulta un poco diminuito. Infatti, la quantità di vapore impiegato per colpo di pistone non varia e il calore necessario per produrlo rimane lo stesso. Ma l'acqua trasportata ha assorbito calore per passare dalla temperatura T_2 alla temperatura T_1 alla quale si trova quando penetra nel cilindro. La quantità di calore corrispondente a un colpo di pistone è quindi maggiore rispetto a quando il vapore è secco; di conseguenza, il rendimento della macchina è minore che in quest'ultimo caso, benché la curva di espansione si sia un poco innalzata.

Lo si può mostrare in un altro modo. Se m è la massa del vapore nell'unità di massa della miscela di vapore e gocce, la quantità di calore che bisogna fornire per portare in quest'ultimo stato l'unità di massa d'acqua presa a T_2 è

$$Q_1 = T_1 - T_2 + Lm$$

Per questa trasformazione, l'integrale $\int \frac{dQ_1}{T}$ vale

$$\int \frac{dQ_1}{T} = \log \frac{T_1}{T_2} + \frac{Lm}{T_1}$$

Di conseguenza, il valore di T_1' che si deve prendere nell'espressione del rendimento è dato dalla relazione

$$\log \frac{T_1}{T_2} + \frac{Lm}{T_1} = \frac{T_1 - T_2 + Lm}{T_1'}$$

Ora è facile vedere che il valore di T_1' è maggiore per $m = 1$, cioè quando il vapore è secco, che per $m < 1$, cioè quando il vapore è mescolato all'acqua liquida. Tuttavia, essendo m sempre vicino all'unità, la differenza tra questi valori di T_1' è piccola e il rendimento è diminuito di poco.

233. Effetto della condensazione del vapore d'acqua durante l'espansione.

Abbiamo visto che, se la temperatura della caldaia è $150^\circ C$ e quella del condensatore 40° , si ha $T_1' = 406^\circ$ e $\frac{T_1' - T_2}{T_1'} = 0,204$. Quest'ultimo dato mostra il valore del rendimento di una macchina reversibile a vapore secco.

Ma le temperature T_2 e T_1' soddisfano le relazioni

$$\frac{Q_2}{T_2} = \int \frac{dQ_2}{T} \quad \frac{Q_1}{T_1'} = \int \frac{dQ_1}{T}$$

e, siccome si ha

$$\int \frac{dQ_1}{T} - \int \frac{dQ_2}{T} = 0$$

ne risulta

$$\frac{Q_1}{T_1'} = \frac{Q_2}{T_2}$$

e di conseguenza

$$\frac{T_1' - T_2}{T_1'} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}$$

Il valore del rendimento si può quindi calcolare quando si conosce la quantità di calore assorbita Q_1 e la quantità ceduta Q_2 .

Regnault ha eseguito questo calcolo servendosi di valori che aveva ottenuto nelle sue esperienze sui calori latenti di vaporizzazione. Il calore latente di vaporizzazione dell'acqua essendo 500 per la temperatura di 150° e 560 per quello a 40° , si ha

$$\begin{aligned} Q_1 &= 150 - 40 + 500 = 610 \\ Q_2 &= 560 \end{aligned}$$

ne risulta

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{610 - 560}{610} = 0,049$$

Questo valore del rendimento è molto più piccolo di quello dedotto dal rapporto $\frac{T_1' - T_2}{T_1'}$; è anche molto più piccolo di quello del rendimento reale delle macchine, la quale, secondo Hirn, è circa 0,12.

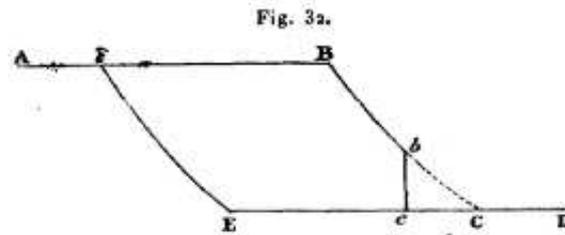
234. La spiegazione di questa differenza è facile. Sappiamo, e ciò lo ignorava Regnault, che il vapore acqueo si condensa espandendosi. Di conseguenza, nel momento in cui il condensatore è messo in comunicazione con il cilindro, questo contiene una mescolanza di vapore e acqua liquida, alla stessa temperatura del condensatore quando la macchina è reversibile. Se quindi x è la massa dell'acqua liquida e $1 - x$ quella del vapore per una massa totale unitaria, la quantità di calore ceduta al condensatore è $560(1 - x)$ per unità di massa. La quantità Q_2 trovandosi così diminuita, il rendimento $\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}$ è aumentato e, per una macchina reversibile, riassume, come deve essere, il valore dato dal rapporto $\frac{T_1' - T_2}{T_1'}$.

Da questa spiegazione risulta che la condensazione del vapore durante l'espansione produce un effetto utile sul valore del rendimento. Si è voluto da ciò concludere, a torto come vedremo, che la camicia di vapore, utilizzata per proteggere il cilindro dall'irraggiamento esterno e impedire la condensazione del vapore, era inutile e anche dannosa.

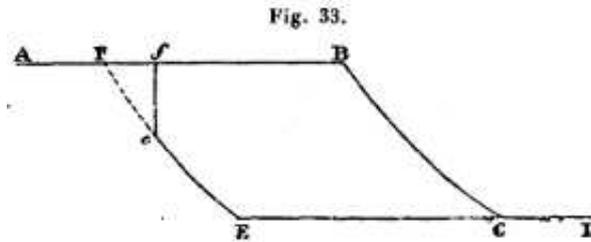
235. Influenza della durata dell'espansione e di quella della compressione sul valore del rendimento.

Quando la durata dell'espansione e quella della compressione non sono rigorosamente uguali a quelle che corrispondono al diagramma rappresentato in figura 31, il rendimento della macchina è diminuito. Ciò deriva immediatamente dal fatto che, le trasformazioni cessano di essere reversibili, e il rendimento massimo non può essere raggiunto.

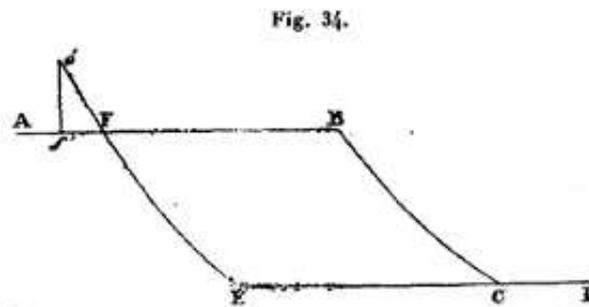
Ma la considerazione del diagramma della macchina permette di giungere alla stessa conclusione.



Se la durata dell'espansione è troppo breve, il diagramma della macchina è $ABbcDEFA$ (fig. 32). L'area di questo diagramma è più piccola di quella del diagramma di una macchina reversibile della superficie del triangolo bcC . Il lavoro prodotto dal colpo di pistone è quindi diminuito senza che la quantità di vapore sia variata; vi è, di conseguenza, diminuzione del rendimento.

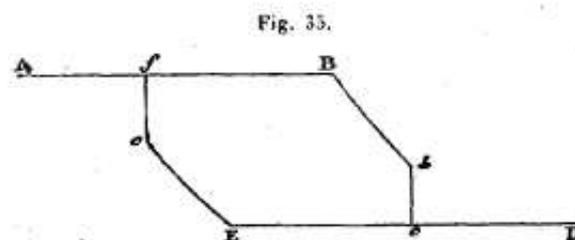


Quando la compressione è troppo breve, il diagramma è quello della figura 33; per una compressione troppo lunga, è rappresentato dalla figura 34.



Nel primo caso la perdita di lavoro per colpo di pistone è uguale all'area del triangolo efF ; nel caso è uguale all'area del triangolo $e'f'F$, dovendo essere quest'area calcolata come negativa poiché il suo contorno è descritto nel senso inverso. Per quanto riguarda la quantità di vapore impiegato, essa rimane la stessa di una macchina reversibile quando manca lo spazio tra cilindro e pistone a fine corsa; ma, se tale spazio è presente, la quantità di vapore impiegata per colpo di pistone può essere aumentata nel caso in cui la compressione è troppo breve. Vi è dunque sempre diminuzione di rendimento della macchina.

236. Non si può praticamente spingere l'espansione fino alla fine; bisognerebbe per questo dare al cilindro una lunghezza eccessiva. Inoltre, la forza che esercita il vapore sul pistone al termine dell'espansione sarebbe allora molto piccola e si troverebbe completamente annullata dagli attriti dei meccanismi. D'altra parte la perdita di lavoro derivante dalla riduzione dell'espansione non è considerevole, essendo l'area del triangolo bcC (fig. 32) sempre piccola.



La compressione non viene più spinta fino alla fine, poiché presenta l'inconveniente di opporre al pistone una resistenza considerevole precisamente nel momento in cui la forza che lo fa muovere si trova diminuita dall'espansione prodotta dietro. Il diagramma teorico di una macchina è quindi rappresentato dalla figura 35.

237. Influenza delle pareti del cilindro.

Ma la teoria elementare che abbiamo esposto è lontana dal rendere conto di tutti i fenomeni che avvengono nelle macchine. Oserei quasi dire che, sebbene utile perché ci aiuterà a comprendere una teoria più completa, non ha però alcun rapporto con la realtà. L'osservazione ha pure mostrato che vi è condensazione del vapore durante l'immissione e che al contrario vi è vaporizzazione durante l'espansione. Ciò è vero almeno per le macchine a un solo cilindro; nelle macchine composte al contrario, dove l'importanza degli scambi di calore risulta diminuita, ci si avvicina alle condizioni teoriche.

Questi fenomeni sono dovuti alle variazioni di temperatura delle pareti del cilindro, variazioni che si produrrebbero anche nel caso in cui le pareti, ricoperte da una camicia assolutamente impermeabile al calore, non cederanno calore per irraggiamento.

Durante il periodo di scarico la pressione del vapore nel cilindro è la stessa del condensatore; di conseguenza, al termine di questa fase, la temperatura di questo vapore e quella delle pareti del cilindro è di molto poco superiore a quella del condensatore. Durante la compressione, il vapore si riscalda più rapidamente delle pareti; siccome poi la compressione non è mai spinto fino alla fine, la temperatura delle pareti è minore di quella della caldaia al momento dell'immissione. Ne risulta quindi una condensazione del vapore e, al termine dell'immissione, le pareti del cilindro sono ricoperte da uno strato liquido.

Durante l'espansione il vapore si raffredda più rapidamente delle pareti e l'acqua che le ricopre vaporizza in parte malgrado la condensazione dovuta alla espansione. Quando, al termine dell'espansione, si apre lo scarico, la pressione diminuisce bruscamente nel cilindro e l'acqua che si trovava ancora sulle pareti passa allo stato di vapore, poi si condensa nel condensatore. Vi è quindi vaporizzazione dell'acqua per tutta la durata dell'espansione e l'inizio della fase di scarico.

L'importanza di questa vaporizzazione è molto grande; essa accresce la quantità di calore restituita al condensatore e, di conseguenza, abbassa il rendimento. Infatti, se non vi fosse vaporizzazione al momento dello scarico, questa quantità sarebbe per unità di massa: $560(1-x)$, per una temperatura di 40° del condensatore, dove x rappresenta la frazione della massa che si trova allo stato liquido. Ma su questa quantità x una parte x'' forma uno strato liquido sulle pareti e si vaporizza; passando nel condensatore gli restituisce una quantità di calore $560x''$ e la quantità Q_2 che entra nell'espressione $\frac{Q_1-Q_2}{Q_1}$ del rendimento è aumentata.

Questa quantità Q_2 è allora

$$Q_2 = 560(1-x) + 560x'' = 560(1-x')$$

dove x' indica la porzione di acqua liquida che si trova intimamente mescolata al vapore al momento in cui si avvia lo scarico.

238. Influenza degli attriti interni del vapore.

Gli attriti del vapore che si producono soprattutto nell'apertura di immissione e in quella di scarico diminuiscono ulteriormente il rendimento delle macchine per il fatto che questi attriti rappresentano fenomeni irreversibili.

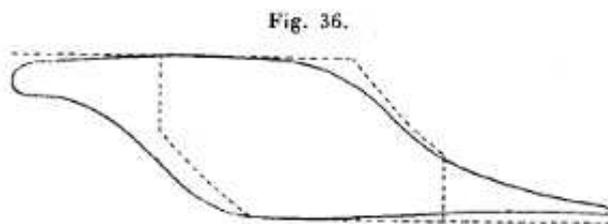
Questi attriti sono tanti più importanti quanto maggiore è la perdita di spinta; essi aumentano quindi con la velocità di scorrimento del vapore e con la piccolezza dell'apertura di immissione o di scarico.

Si potrebbe credere che all'inizio dell'immissione la velocità del vapore sia piccola, poiché il pistone è quasi a fine corsa e che la sua velocità sia poco considerevole. Allora, malgrado la ridotta apertura di immissione, gli attriti saranno trascurabili. Ma in realtà la velocità del vapore è molto grande in questa fase, poiché come abbiamo già fatto notare, si produce una condensazione del vapore e, di conseguenza, un vuoto parziale e una sorta di tiraggio all'inizio dell'immissione. Gli attriti nel foro di immissione non possono quindi essere trascurati, tanto più quelli che questi si producono durante lo scarico.

239. Diagramma reale delle macchine a vapore.

Per queste diverse ragioni, condensazione durante l'immissione, vaporizzazione durante l'espansione, attriti interni del vapore, il diagramma reale delle macchine è molto diverso da quello teorico rappresentato dalla figura 35. I diagrammi forniti dall'indicatore di Watt si avvicinano alla curva rappresentata dalla figura 36, in cui la curva teorica è mostrata con linea tratteggiata.

Si vede che, per una parte notevole della fase di scarico, la pressione nel cilindro rimane ben superiore a quella del vapore nel condensatore. Se lo scarico cominciasse solo nel momento in cui il pistone si trova al termine della sua corsa d'andata, questa differenza di pressione nuocerebbe per una parte della corsa di ritorno; si vede dunque la necessità dello scarico anticipato.



Si vede pure che la pressione nel cilindro non raggiunge il valore della pressione nella caldaia se non verso la metà del periodo di immissione; di conseguenza, l'immissione anticipata, che ha soprattutto come scopo quello di attuire gli urti al punto morto, non può nuocere al buon funzionamento della macchina, poiché produce l'effetto di posticipare il momento in cui il vapore agisce a pressione massima.

È dallo studio attento di questi diagrammi che si ottengono i valori convenienti per le diverse fasi di funzionamento allo scopo di ottenere il miglior rendimento; il loro calcolo è però alquanto difficile.

240. Vantaggi della camicia di vapore e del vapore surriscaldato.

Riprendiamo, come alla sezione 222, il sistema formato da caldaia, cilindro e condensatore e dall'acqua contenuta in questi diversi contenitori.

Il sistema totale descrive ad ogni colpo di pistone un ciclo chiuso che è irreversibile sia tenendo conto delle sorgenti di calore sia rispetto al sistema stesso (per impiegare la terminologia della sezione 172). Ma, se si scompone questo sistema totale in un grande numero di sistemi elementari (molto piccoli affinché in ciascuno di essi la temperatura possa essere vista come uniforme, così come abbiamo fatto nella dimostrazione del teorema di Clausius), ognuno di tali sistemi elementari descriverà un ciclo reversibile, non tenendo conto delle sorgenti di calore, ma piuttosto rispetto al sistema stesso).

Infatti, i soli fenomeni irreversibili che si verificano in una macchina a vapore sono scambi di calore tra sistemi elementari a temperature diverse, oppure attriti che producono calore e distruggono lavoro. L'influenza di questi fenomeni su uno dei nostri sistemi elementari si riduce a una cessione o ad un assorbimento di calore, e questo sistema si comporterà allo stesso modo sia se cede che assorbe questo calore da una sorgente ad una temperatura infinitamente poco diversa dalla sua, cioè in modo reversibile. Ognuno di questi sistemi elementari descrive quindi un ciclo reversibile rispetto al sistema stesso. Non sarebbe più così se ci fossero per esempio fenomeni tali che cambiamenti di stato irreversibili (solidificazione di un liquido soprafuso, ecc.) o fenomeni chimici. Ciò non avviene nel caso di cui ci occupiamo.

Di conseguenza, si avrà $\int \frac{dQ}{T} = 0$ o per ogni sistema elementare descrivente il ciclo chiuso corrispondente a un colpo di pistone della macchina, e

$$\int \int \frac{dQ}{T} = 0$$

per il sistema totale.

La quantità di calore dQ assorbita da ogni sistema elementare comprende, oltre a quella ceduta dalla fornace e quella che è ceduta all'acqua che raffredda il condensatore, il calore proveniente dagli attriti, il calore risultante dagli scambi tra gli altri sistemi e quello che è perso per irraggiamento. Abbiamo quindi, indicando rispettivamente con dQ_1, dQ_2, dQ_3, dQ_4 e dQ_5 queste diverse quantità

$$dQ = dQ_1 - dQ_2 + dQ_3 + dQ_4 - dQ_5$$

e ne risulta

$$\int \int \frac{dQ}{T} = \int \int \frac{dQ_1}{T} - \int \int \frac{dQ_2}{T} + \int \int \frac{dQ_3}{T} + \int \int \frac{dQ_4}{T} - \int \int \frac{dQ_5}{T} = 0$$

Il quarto integrale si può scrivere in altro modo. Infatti, se un sistema elementare, la cui temperatura è T assorbe una quantità di calore dQ_4 da un altro posto a temperatura T' , ne risulta necessariamente una cessione $-dQ_4$ fatta da quest'ultimo al primo; questi due sistemi forniscono quindi all'integrale i due elementi $\frac{dQ_4}{T}$ e $-\frac{dQ_4}{T'}$; di conseguenza

$$\int \int \frac{dQ_4}{T} = \int \int dQ_4 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T'} \right)$$

Abbiamo d'altra parte

$$\int \int \frac{dQ_2}{T} = \frac{Q_2}{T_2}$$

Poniamo inoltre, come abbiamo fatto per le macchine reversibili,

$$\int \int \frac{dQ_1}{T} = \frac{Q_1}{T_1}$$

Allora, viene

$$\frac{Q_1}{T_1'} - \frac{Q_2}{T_2} + \int \int \frac{dQ_3}{T} + \int \int dQ_4 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T'} \right) - \int \int \frac{dQ_5}{T} = 0$$

I primi due integrali sono positivi, poiché, da una parte, dQ_3 è una quantità positiva poiché questo calore deriva dall'attrito, e, d'altra parte, T è più piccola di T' se dQ_4 è positivo; conviene quindi diminuirli il più possibile.

241. Il secondo di questi integrali è particolarmente interessante. I suoi termini provengono principalmente dagli scambi di calore tra il vapore e le pareti del cilindro; bisogna quindi impegnarsi a rendere piccoli questi scambi.

La camicia di vapore soddisfa questo scopo. Essa era stata soppressa da qualche costruttore allorché si credeva che nelle macchine vi fosse condensazione durante l'espansione; ma, poi, il suo impiego è divenuto generale come la pratica ha mostrato e come vedremo.

Se non vi è camicia di vapore, le temperature T' e T delle pareti del cilindro e del vapore che contengono sono relativamente poco differenti; il fattore $\frac{1}{T} - \frac{1}{T'}$ è quindi molto piccolo. Con la camicia di vapore la temperatura T' delle pareti rimane pressapoco costante; la variazione di quella del vapore è al contrario molto considerevole; di conseguenza T' e T sono lungi dall'essere uguali. Il fattore $\frac{1}{T} - \frac{1}{T'}$ ha quindi un valore più grande quando il cilindro è circondato da una camicia di vapore rispetto a quando questa non è presente.

Ma l'aumento di questo fattore è largamente compensato dalla diminuzione dell'altro fattore dQ_4 . Quando tale camicia non è presente avviene una condensazione al momento dell'immissione, e questa condensazione da luogo ad una liberazione notevole di calore che entra nel dQ_4 ; la vaporizzazione dell'acqua che ricopre le pareti al momento dello scarico tende ancora ad aumentare enormemente il valore della quantità di calore messa in gioco dagli scambi tra sistemi elementari. Questa condensazione e questa vaporizzazione non si manifestano quando si impiega la camicia di vapore, gli scambi di calore si hanno solo per i fenomeni di conduzione e convezione; le quantità scambiate in questo modo sono quindi molto piccole. Ne deriva che l'integrale $\int \int \frac{dQ_4}{T}$ è molto diminuito dall'impiego di una camicia di vapore.

242. I numeri che seguono, sebbene desunti da documenti antichi, possono dare un'idea dell'utilità di questo organismo.

Abbiamo visto che, per una macchina la cui caldaia si trova a 150° e il condensatore a 40° , la quantità di calore necessaria per portare 1^{kg} di acqua dallo stato liquido a 40° allo stato di vapore saturo a 150° è

$$Q_1 = 610$$

Il calore restituito al condensatore è

$$Q_2 = 560 (1 - x')$$

essendo x' la frazione della massa che si trova allo stato di goccioline liquide disseminate nel vapore all'inizio dello scarico; questa frazione è di circa 0,1 in assenza della camicia di vapore. Abbiamo quindi

$$Q_2 = 560 (1 - 0,1) = 504$$

e, di conseguenza,

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{610 - 504}{610} = 0,18$$

Quando si impiega una camicia di vapore, il vapore del cilindro rimane secco; di conseguenza, x' è nullo e

$$Q_2 = 560$$

Ma, per impedire la condensazione del vapore, la camicia ha dovuto cedere calore, ciò che ha provocato la condensazione di una parte del vapore che essa contiene; si valuta a circa 0,2 della quantità totale impiegata per colpo di pistone la quantità condensata in tale modo. La quantità di calore Q_1 è quindi

$$Q_1 = 620 + 0,2 \times 610 = 733$$

se ne conclude

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{733 - 560}{733} = \frac{173}{733} = 0,23$$

Il rendimento risulta in tal modo aumentato dall'impiego della camicia di vapore.

243. Le stesse considerazioni spiegano l'effetto vantaggioso del surriscaldamento. Quest'ultimo agisce come la camicia di vapore impedendo la condensazione del vapore sulle pareti del cilindro. Ma il surriscaldamento non è così universalmente impiegato come la camicia di vapore. D'altronde essa è sempre leggera e ha come scopo principale quello di vaporizzare, prima della loro entrata nel cilindro, le goccioline liquide contenute nel vapore in uscita dalla caldaia; essa serve quindi in particolare a seccare il vapore più che ad innalzare la sua temperatura.

244. Macchine composte.

Non essendo il mio scopo quello di fare una teoria delle macchine a vapore, ma di illustrare con esempi diversi i principi della Termodinamica, non insisterò sulle macchine più recenti, come le macchine composte.

Nelle prime, il vapore, dopo aver agito in un primo cilindro ed essersi in parte espanso, passa in un secondo cilindro di maggiore capacità in cui esso si espande di nuovo agendo su un pistone. In genere il vapore si riporta poi nel condensatore, ma a volte si espande ancora in un terzo cilindro prima di condensarsi; la macchina è allora detta *a tripla espansione*.

Il vantaggio di questo sistema è duplice; l'espansione può essere spinta più avanti senza che il lavoro motore subisca eccessive variazioni per un colpo di pistone e senza che si sia obbligati ad impiegare volani troppo pesanti.

Ma molto più importante, la temperatura delle pareti di ognuno dei cilindri oscilla non più tra T_1 e T_2 , ma tra limiti più ristretti; quella del cilindro ad alta pressione per esempio ha come limiti la temperatura del vapore nel momento in cui arriva alla caldaia, e la sua temperatura nel momento in cui passa da un cilindro all'altro; quella del cilindro a bassa pressione ha come limiti la temperatura del vapore al momento in cui passa da un cilindro all'altro, e quella che possiede quando passa nel condensatore; le condensazioni nella fase di immissione e di rivaporizzazione in quella di espansione e di scarico, così come le perdite di rendimento che ne derivano, risultano molto diminuite.

La stessa cosa si ottiene *a fortiori* con le turbine nelle quali il regime è permanente, dove di conseguenza la temperatura del vapore in uno stesso punto dello spazio è costante, di modo che ogni punto della parete finisce per mettersi in equilibrio termico con il vapore con cui si trova a contatto.

245. Iniettore Giffard.

Per lungo tempo l'alimentazione delle caldaie è stata fatta tramite pompe, dette *pompe di alimentazione*, mosse anch'esse dalla macchina; queste pompe attingono da un serbatoio l'acqua di evacuazione del condensatore e la fanno penetrare sotto pressione nella caldaia. Attualmente l'alimentazione della caldaia avviene spesso tramite l'*iniettore di Giffard*.

Senza entrare nella descrizione completa di questa apparecchiatura richiamiamo le parti essenziali che lo compongono: un tubo porta un getto di vapore in un contenitore nel quale si affaccia un tubo di aspirazione immerso in una bacinella di immagazzinamento dell'acqua di alimentazione; un terzo tubo, detto *tubo di ritorno*, porta l'acqua alla caldaia.

Il suo funzionamento si spiega con difficoltà. Poiché l'acqua della bacinella è aspirata, la pressione nella cassetta di raccordo dei tre tubi è necessariamente inferiore alla pressione atmosferica. Come può allora l'acqua penetrare nella caldaia che si trova a pressione molto maggiore?

Credo che la teoria completa di questa apparecchiatura sia ancora da costruire e non ho la pretesa di darne una. L'analisi che segue è estremamente grossolana e ha come solo scopo quello di mostrare che la Termodinamica permette di spiegare il paradosso.

246. Supponiamo che la macchina si trova in condizioni di regime permanente.

L'equazione

$$(14.0.89) \quad \frac{\varphi\omega}{\nu} = \text{cost}$$

che abbiamo trovato alla § 132 studiando lo scorrimento dei fluidi è, in ogni istante, applicabile alle diverse sezioni dello stesso tubo; ω designa la superficie di una di queste sezioni, φ la velocità del fluido in un punto, ν il volume specifico che corrisponde a questo punto.

L'applicazione del principio di conservazione dell'energia ci ha fornito tra queste quantità e l'energia interna U dell'unità di massa una nuova relazione; questa si riduce a

$$(14.0.90) \quad EU + \frac{\varphi^2}{2} + pv = \text{cost}$$

nel caso di un fluido non pesante e quando si suppone che non scambi calore con l'esterno (137). Quest'ultima relazione sarà pertanto applicabile a tutte le sezioni di uno stesso tubo dell'iniettore se trascuriamo l'azione del peso sul fluido che vi circola, vapore, acqua, miscela di acqua e vapore, e se ammettiamo che non vi sia perdita di calore per irraggiamento.

Esaminiamo come divengono queste ultime due relazioni quando le sezioni considerate non appartengono più allo stesso tubo.

247. Siano A_0B_0 , A_1B_1 e A_2B_2 (fig. 37) le sezioni dei tre tubi che comprendono tra loro una massa unitaria all'istante t . Dopo un tempo dt , questa stessa massa sarà delimitata dalle sezioni $A'_0B'_0$, $A'_1B'_1$, $A'_2B'_2$. Indicando con dm_0 , dm_1 , dm_2 le masse dei fluidi che occupano i volumi elementari $A_0B_0A'_0B'_0$, $A_1B_1A'_1B'_1$, $A_2B_2A'_2B'_2$, abbiamo $dm_2 = dm_0 + dm_1$.

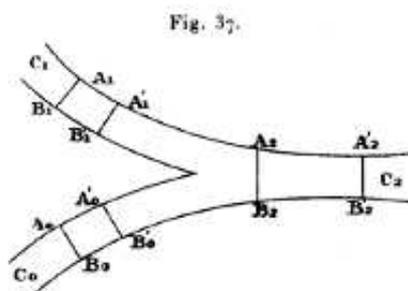
Ma il volume $A_2B_2A'_2B'_2$ vale $\omega_2\varphi_2dt$; di conseguenza, la massa del fluido che contiene è

$$dm_2 = \frac{\omega_2\varphi_2dt}{v_2}$$

Le masse dm_0 e dm_1 si possono scrivere in modo analogo e, se introduciamo questa espressione nell'uguaglianza precedente, otteniamo

$$(14.0.91) \quad \frac{\omega_2\varphi_2}{v_2} = \frac{\omega_0\varphi_0}{v_0} + \frac{\omega_1\varphi_1}{v_1}$$

per la relazione che sostituisce la 14.0.89.



Applichiamo ora il principio di conservazione dell'energia; ci fornisce la relazione generale

$$EdQ + d\tau = EdU + dW$$

Ma $dQ = 0$ poiché supponiamo che non vi siano perdite di calore per irraggiamento; questa relazione si riduce pertanto a

$$d\tau = EdU + dW$$

La variazione dell'energia interna è uguale all'energia della massa dm_2 diminuita della somma delle energie delle masse dm_0 e dm_1 , poiché l'energia interna della massa compresa tra le sezioni $A'_0B'_0$ e $A'_1B'_1$ e la sezione A_2B_2 è la stessa negli istanti t e $t + dt$, supponendo il mantenimento del regime permanente; di conseguenza, chiamando U_0, U_1, U_2 i valori dell'energia interna riferita all'unità di massa delle tre sezioni considerate, abbiamo

$$dU = U_2dm_2 - U_0dm_0 - U_1dm_1$$

La stessa osservazione si applica anche alla variazione dell'energia cinetica; tale variazione è

$$dW = dm_2 \frac{\varphi_2^2}{2} - dm_0 \frac{\varphi_0^2}{2} - dm_1 \frac{\varphi_1^2}{2}$$

Per valutare il lavoro $d\tau$ fornito al liquido durante il tempo dt , chiamiamo p_0, p_1, p_2 i valori delle pressioni nelle tre sezioni considerate; abbiamo allora

$$d\tau = -p_2v_2dm_2 + p_0v_0dm_0 + p_1v_1dm_1$$

Introduciamo questi valori di dU , dW e $d\tau$ nella relazione fornita dal principio di conservazione dell'energia; si ha

$$\left(EU_2 + \frac{\varphi_2^2}{2} + p_2v_2 \right) dm_2 = \left(EU_0 + \frac{\varphi_0^2}{2} + p_0v_0 \right) dm_0 + \left(EU_1 + \frac{\varphi_1^2}{2} + p_1v_1 \right) dm_1$$

Questa è la relazione che sostituisce la relazione 14.0.90 nel caso in cui più tubi si collegano uno con l'altro. Se la dividiamo per Edm_2 e se poniamo

$$dm_1 = \mu dm_2$$

diviene

$$(14.0.92) \quad U_2 + A \frac{\varphi_2^2}{2} + Ap_2v_2 = (1 - \mu) \left(U_0 + A \frac{\varphi_0^2}{2} + Ap_0v_0 \right) + \mu \left(U_1 + A \frac{\varphi_1^2}{2} + Ap_1v_1 \right)$$

248. Applichiamo questa formula all'iniettore di Giffard ammettendo che il tubo C_1 sia di prelievo del vapore. C_0 il tubo di aspirazione e C_2 il tubo di scarico.

L'unità di massa considerata nella dimostrazione della formula è arbitraria, e pertanto le posizioni delle sezioni che la delimitano sono qualsiasi; possiamo quindi supporre che A_0B_0 è posta nella bacinella, A_1B_1 nella parte della caldaia occupata dal vapore, e A_2B_2 nella parte della caldaia occupata dall'acqua. In queste condizioni i quadrati delle velocità φ_0 e φ_1 possono essere trascurati; inoltre, p_1 e p_2 hanno la pressione comune p_1 della caldaia, e p_0 è uguale a quella dell'atmosfera.

Per quanto l'energia interna, abbiamo trovato il valore per il caso di un sistema formato da un liquido e dal suo vapore saturo (169); questo valore è

$$U = Lm + CT - Apm (\sigma - \lambda)$$

Nel tubo di aspirazione il fluido in movimento è rappresentato dall'acqua; di conseguenza, m , che rappresenta la frazione della massa che si trova allo stato di vapore, è nulla e C è uguale a 1; abbiamo quindi

$$U_0 = T_0$$

essendo T_0 la temperatura dell'acqua di alimentazione.

Nel tubo di prelievo del vapore si ha $m = 1$; essendo C sempre uguale all'unità, l'energia interna U_1 è

$$U_1 = L + T_1 - Ap_1(\sigma - \lambda)$$

Infine, nel tubo di emissione si ha una miscela di acqua e vapore; m ha quindi un valore, d'altra parte incognito, compreso tra 0 e 1. La temperatura è quella della caldaia T_1 ; di conseguenza,

$$U_2 = Lm + T_1 - Ap_1m(\sigma - \lambda)$$

Resta solo da esprimere v_0 , v_1 , v_2 per mezzo di σ e λ . Nel tubo di aspirazione il volume specifico v_0 è quello del liquido λ ; in quello di prelievo del vapore questo volume è σ ; nel tubo di emissione,

$$v_2 = m\sigma + (1 - m)\lambda$$

Abbiamo quindi, sostituendo con questi valori le quantità che compaiono nella formula 14.0.92,

$$\begin{aligned} & Lm + T_1 - Ap_1m(\sigma - \lambda) + A\frac{\varphi_2^2}{2} + Ap_1m\sigma + Ap_1(1 - m)\lambda \\ &= (1 - \mu)(T_0 + Ap_0\lambda) + \mu[L + T_1 - Ap_1(\sigma - \lambda) + Ap_1\sigma] \end{aligned}$$

o

$$L(m - \mu) + A\frac{\varphi_2^2}{2} = (1 - \mu)(T_0 - T_1 + Ap_0\lambda - Ap_1\lambda)$$

Ora $A\frac{\varphi_2^2}{2}$ è un termine essenzialmente positivo; di conseguenza, se lo eliminiamo, il primo membro dell'uguaglianza precedente diviene più piccolo del secondo, cioè

$$L(m - \mu) < (1 - \mu)(T_0 - T_1 + Ap_0\lambda - Ap_1\lambda)$$

Ma p_1 è maggiore di p_0 ; $Ap_0\lambda - Ap_1\lambda$ è pertanto una quantità negativa; di conseguenza possiamo, senza cambiare il verso della disuguaglianza, sopprimere questa differenza se vogliamo trovare le condizioni necessarie di funzionamento del meccanismo; abbiamo quindi

$$(14.0.93) \quad L(m - \mu) < (1 - \mu)(T_0 - T_1)$$

249. Una seconda disuguaglianza ci è data dal principio di Carnot.

Consideriamo una massa μ di vapore nel tubo di inserimento del vapore e una massa $1 - \mu$ di acqua nel tubo di aspirazione; la loro unione dà una massa 1 nel tubo di emissione. Chiamiamo S_0 , S_1 , S_2 le entropie, riferite all'unità di massa, dei fluidi contenuti in questi tre tubi. L'entropia del sistema formato dalla massa μ del vapore e dalla massa $1 - \mu$ del liquido è

$$(1 - \mu)S_0 + \mu S_1$$

quando queste masse sono separate, e S_2 quando dalla loro unione formano la miscela d'acqua e di vapore contenuta nel tubo di emissione. La variazione di entropia è quindi

$$S_2 - (1 - \mu)S_0 - \mu S_1$$

Come conseguenza del teorema del Clausius generalizzato, la variazione di entropia è maggiore del valore dell'integrale $\int \int \frac{dQ}{T}$, in cui una delle integrazioni si riferisce al ciclo e l'altro al volume del sistema, e in cui dQ può assumere due significati (188).

Nel caso di cui ci occupiamo, per ipotesi non si hanno scambi di calore con l'esterno; ma terremo conto degli scambi interni.

È chiaro che la variazione di entropia rimarrà maggiore di $\int \int \frac{dQ}{T}$ anche tenendo conto in questo integrale di qualche scambio che in realtà avviene. Si ha, infatti, per uno qualunque di questi scambi, così come più volte sottolineato,

$$\int \int \frac{dQ}{T} > 0$$

Terremo conto solo dello scambio considerevole che avviene al contatto del vapore in arrivo dal tubo di inserimento del vapore e dell'acqua in arrivo dal tubo di aspirazione. Questo vapore, già raffreddato dall'espansione subita, si trova ad una temperatura T_2 inferiore a T_1 . L'acqua è alla temperatura T_0 ; al contatto con il vapore la sua temperatura si innalza progressivamente fino a T_2 . Il vapore, al contrario, cedendo calore all'acqua, rimane molto vicino alla temperatura T_2 , ma in parte si condensa.

Per una variazione di temperatura dT la quantità di calore assorbita dall'acqua è

$$dQ = (1 - \mu)dT$$

abbiamo quindi

$$\int \int \frac{dQ}{T} = (1 - \mu) \int_{T_0}^{T_2} \frac{dT}{T} - (1 - \mu) \int_{T_0}^{T_2} \frac{dT}{T_2}$$

da cui

$$\int \int \frac{dQ}{T} = (1 - \mu) \log \frac{T_2}{T_0} - (1 - \mu) \frac{T_2 - T_0}{T_2}$$

Di conseguenza, dobbiamo avere

$$(14.0.94) \quad S_2 - (1 - \mu) S_0 - \mu S_1 > (1 - \mu) \log \frac{T_2}{T_0} - (1 - \mu) \frac{T_2 - T_0}{T_2}$$

250. Per calcolare S_0 , S_1 e S_2 applichiamo la formula

$$S = \frac{L}{T} m + C \log T$$

che abbiamo trovato (169) per l'entropia di un sistema formato da una massa $(1 - m)$ di liquido e da una massa m di vapore saturo; qui abbiamo $C = 1$ poiché si tratta di acqua. Il valore di S_0 si ottiene ponendo $m = 0$, in quanto il tubo di aspirazione non contiene vapore, e ponendo $T = T_0$; di conseguenza,

$$S_0 = \log T_0$$

Quello di S_1 si ottiene ponendo $T = T_1$ e $m = 1$, non contenendo il tubo C_1 altro che vapore; di conseguenza,

$$S_1 = \frac{L}{T_1} + \log T_1$$

Infine, nel tubo di emissione abbiamo una miscela di acqua e vapore e

$$S_2 = \frac{L}{T_1} m + \log T_1$$

La disuguaglianza 14.0.94 diviene, quando vi si sostituisce S_0 , S_1 e S_2 con questi valori,

$$\frac{L}{T_1} m + \log T_1 - (1 - \mu) \log T_0 - \mu \left(\frac{L}{T_1} + \log T_1 \right) > (1 - \mu) \left(\log \frac{T_2}{T_1} - \frac{T_2 - T_0}{T_2} \right)$$

o

$$\frac{L(m - \mu)}{T_1} > (1 - \mu) \left(\log T_2 - \log T_1 - \frac{T_0}{T_2} - 1 \right)$$

Confrontando questa disuguaglianza con la 14.0.93 si ricava la seguente:

$$T_1 \left(\log \frac{T_2}{T_1} - \frac{T_0}{T_2} - 1 \right) < T_0 - T_1$$

o

$$(14.0.95) \quad T_0 \left(\frac{T_1}{T_2} - 1 \right) < T_1 \log \frac{T_1}{T_2}$$

Questa è la condizione di funzionamento del meccanismo.

251. Questa nuova disuguaglianza permette di calcolare un limite superiore di T_0 . Infatti, affinché l'aspirazione possa avvenire, è necessario che la pressione nel punto di congiunzione dei tre tubi sia inferiore alla pressione atmosferica e di conseguenza che T_2 sia minore di 100° ; si trova così 100° circa per le macchine a pressione media. Questo valore è assai superiore a quello che si deve adottare in pratica, circa 20° , affinché l'iniettore possa funzionare; questa differenza deriva dalle approssimazioni molto grossolane che abbiamo fatto, e sempre nello stesso senso, nella costruzione della disuguaglianza 14.0.95, e principalmente dal fatto che abbiamo trascurato i termini contenenti i quadrati delle velocità; inoltre, abbiamo trascurato le perdite di calore per irraggiamento e non abbiamo tenuto conto del lavoro considerevole trasformato in calore dall'attrito dei fluidi contro le pareti. Una teoria nella quale verranno introdotte tutte queste quantità darà certamente un valore di T_0 molto più vicino al valore reale, ma la costruzione di questa teoria presenterà difficoltà quasi insormontabili.

Per quanto grossolana sia questa analisi, basta per mostrare che il paradosso è solo apparente, che il funzionamento del meccanismo non è contrario ai principi della Termodinamica e che diviene impossibile se T_0 oltrepassa un certo limite; ma non si potrebbe forse, senza calcoli molto più lunghi, rendersi conto del valore di questo limite. Rimane da fare una nota importante.

La teoria che abbiamo introdotto suppone che sia stabilito il regime costante; essa ci insegna come questo regime possa *continuare* a mantenersi, ma non rende per nulla conto del modo in cui tale regime si stabilisce; essa presenta quindi una nuova lacuna che sarà difficile colmare. Tuttavia si può spiegare l'aspirazione dell'acqua di alimentazione come un effetto della contrazione della vena del vapore all'uscita del tubo di prelievo. Serve infatti che l'apertura dell'uscita di questo tubo sia molto stretta, soprattutto al momento dell'avvio del meccanismo; è

per questo scopo che termina con un cono lungo l'asse del quale si può muovere un'asta detta *lancetta*; spostando questa lancetta lungo l'asse si restringe o si allarga l'apertura del regolatore d'uscita.

DISSOCIAZIONE

252. Diversi tipi di dissociazione.

I fenomeni di dissociazione sono reversibili. Si dividono naturalmente in due classi, secondo lo stato fisico dei composti e dei componenti. Quando i composti e i componenti sono gassosi si dice che la dissociazione avviene in un sistema omogeneo; i primi fenomeni di dissociazione scoperti da H. Sainte-Claire Deville fanno parte di questa classe. Quando al contrario uno dei corpi è liquido o solido la dissociazione è detta avvenire in un sistema eterogeneo.

Quest'ultima classe si presenta in parecchie forme. Una di esse è la dissociazione del carbonato di ammoniaca, in cui un composto solido dà origine a due costituenti gassosi: l'ammoniaca e l'acido carbonico. Un altro tipo di dissociazione è presentata dall'acido selenidrico, l'acido telluridrico, il sesquicloruro [sesqui: uno e mezzo] di cromo; in queste dissociazioni un composto gassoso si separa in un gas e un liquido o un solido. Infine il carbonato di calcio costituisce il terzo tipo: un composto solido dà dalla sua dissociazione un solido e un gas.

Le dissociazioni che rientrano in questa categoria sono state attentamente paragonate da Deville ai fenomeni di vaporizzazione di un liquido. Le leggi dei due fenomeni sono le stesse e si può applicare alle dissociazioni di questo tipo la maggior parte dei risultati ottenuti nei Capitoli XI e XIII.

253. Teoria di M. Gibbs

Le leggi sperimentali della dissociazione in sistema omogeneo sono molto meno note di quelle della dissociazione del carbonato di calcio; inoltre, la dissociazione dell'acido iodidrico è la sola tra queste dissociazioni che abbia stimolato numerose ricerche quantitative. Tuttavia la teoria di questi fenomeni è molto avanzata, grazie ai lavori di M. Gibbs.

Nella teoria che ha proposto, M. Gibbs suppone che le leggi dei gas perfetti siano applicabili ai gas che compongono il sistema in via di dissociazione. Ammette inoltre le due ipotesi seguenti:

- (1) L'energia interna di una miscela omogenea di parecchi gas perfetti è uguale alla somma delle energie interne che possiederebbero questi gas se ognuno di essi occupasse da solo, alla stessa temperatura, l'intero volume della miscela.
- (2) L'entropia di una miscela omogenea di parecchi gas perfetti è uguale alla somma delle entropie che possiederebbero questi gas se ciascuno di essi occupasse da solo, alla stessa temperatura, l'intero volume della miscela.

Queste due ipotesi non sono per nulla evidenti: le dimostreremo successivamente e vedremo che la dimostrazione dell'ultima presenta parecchie difficoltà. Ma, prima, stabiliamo qualche relazione, risultante dall'applicazione delle leggi dei gas perfetti ai gas del sistema, che ci sono indispensabili per queste dimostrazioni.

254. Consideriamo una mescolanza di tre gas perfetti G_1, G_2, G_3 la cui massa totale è uguale all'unità, e siano m_1, m_2, m_3 le rispettive masse di questi gas; abbiamo

$$(15.0.96) \quad m_1 + m_2 + m_3 = 1$$

Dalla legge della mescolanza dei gas, la pressione p della miscela è la somma delle pressioni p_1, p_2, p_3 che i gas assumerebbero se ciascuno occupasse, alla stessa temperatura, l'intero volume; di conseguenza,

$$(15.0.97) \quad p = p_1 + p_2 + p_3$$

Se indichiamo con v_1, v_2, v_3 i volumi specifici che corrispondono alle pressioni p_1, p_2, p_3 e alla temperatura T , abbiamo le relazioni

$$\begin{cases} p_1 v_1 = R_1 T \\ p_2 v_2 = R_2 T \\ p_3 v_3 = R_3 T \end{cases}$$

Ma, dal significato di p_1 , la massa m_1 del gas G_1 occupa, a questa pressione e alla temperatura T , l'intero volume v della miscela; di conseguenza abbiamo, per il volume specifico v_1 ,

$$v_1 = \frac{v}{m_1}$$

I volumi v_2 e v_3 essendo dati da analoghe espressioni, consentono di riscrivere le relazioni precedenti

$$(15.0.98) \quad \begin{cases} p_1 \frac{v}{m_1} = R_1 T \\ p_2 \frac{v}{m_2} = R_2 T \\ p_3 \frac{v}{m_3} = R_3 T \end{cases}$$

Se ricaviamo i valori di p_1, p_2, p_3 e se li introduciamo nella relazione 15.0.97, abbiamo

$$p = (m_1 R_1 + m_2 R_2 + m_3 R_3) \frac{T}{v}$$

Le quantità R_1, R_2, R_3 sono proporzionali ai pesi specifici dei gas. D'altra parte, la legge di Dulong e Petit ci dice che i calori specifici a volume costante dei gas perfetti sono proporzionali ai pesi specifici di questi gas. Di conseguenza, i calori specifici c_1, c_2, c_3 dei gas G_1, G_2, G_3 sono proporzionali a R_1, R_2, R_3 e possiamo scrivere

$$(15.0.99) \quad \frac{c_1}{R_1} = \frac{c_2}{R_2} = \frac{c_3}{R_3} = \frac{1}{k}$$

La precedente espressione di p diviene, quando si sostituisce R_1, R_2, R_3 con i valori ricavati da queste uguaglianze,

$$(15.0.100) \quad p = (m_1 c_1 + m_2 c_2 + m_3 c_3) \frac{kT}{v}$$

255. Supponiamo ora che una parte del composto, il gas G_3 , si dissocia; le masse dei gas in presenza variano di dm_1, dm_2, dm_3 . Di conseguenza dalla relazione 15.0.96 avremo

$$(15.0.101) \quad dm_1 + dm_2 + dm_3 = 0$$

Ma queste variazioni di massa sono proporzionali ai pesi molecolari; possiamo quindi porre

$$(15.0.102) \quad \begin{cases} dm_1 = \alpha d\mu \\ dm_2 = \beta d\mu \\ dm_3 = \gamma d\mu \end{cases}$$

essendo α e β costanti uguali ai pesi molecolari di G_1 e G_2 ; γ una costante uguale ma di segno opposto al peso molecolare di G_3 . Dalla relazione 15.0.101 esse devono soddisfare all'uguaglianza

$$\alpha + \beta + \gamma = 0$$

La variazione di pressione che risulta da questa dissociazione parziale è data dalla differenziazione del valore 15.0.100 di p . Se supponiamo che la temperatura e il volume specifico della miscela non cambino, avremo

$$dp = (c_1 dm_1 + c_2 dm_2 + c_3 dm_3) \frac{kT}{v}$$

o

$$dp = (\alpha c_1 + \beta c_2 + \gamma c_3) \frac{kT}{v} d\mu$$

Se il composto che si dissocia è formato senza condensazione, la pressione non cambia; di conseguenza, in questo caso, dobbiamo avere,

$$\alpha c_1 + \beta c_2 + \gamma c_3 = 0$$

Se, invece, la formazione del composto avviene con condensazione, dp è diverso da zero e l'uguaglianza precedente non è soddisfatta. Porremo in generale

$$(15.0.103) \quad \alpha c_1 + \beta c_2 + \gamma c_3 = k\mu$$

essendo λ un fattore diverso da zero quando vi è condensazione e uguale a zero nel caso contrario.

256. Energia interna di una mescolanza gassosa.

Chiamiamo U l'energia interna dell'unità di massa della miscela alla temperatura T , e siano U_1, U_2, U_3 i valori dell'energia interna, riferiti all'unità di massa dei gas che la compongono, rimanendo la temperatura la stessa.

Dalla legge di Joule, l'energia interna di un gas perfetto dipende solo dalla sua temperatura e la variazione di tale energia si esprime

$$dU = c dT$$

Avremo quindi per integrazione, per i tre gas considerati,

$$(15.0.104) \quad \begin{cases} U_1 = c_1 T + h_1 \\ U_2 = c_2 T + h_2 \\ U_3 = c_3 T + h_3 \end{cases}$$

con h_1, h_2, h_3 costanti.

Ammettiamo che questi gas siano posti in contenitori separati; l'energia interna del sistema che formano è evidentemente uguale alla somma delle loro energie interne. Di conseguenza, la variazione di questa quantità è, per una trasformazione elementare,

$$(15.0.105) \quad dU = m_1 dU_1 + m_2 dU_2 + m_3 dU_3$$

Mettiamo ora i tre contenitori in comunicazione; i gas tendono a mescolarsi per diffusione. La variazione di energia risultante da questo fenomeno è

$$dU = dQ + Ad\tau$$

La diffusione dei gas avviene senza cessione o assorbimento di calore, dQ è nullo; inoltre, non variando il volume del sistema, $d\tau$ è pure nullo. La variazione dell'energia interna è quindi nulla. Di conseguenza, la variazione di energia del sistema è sempre data dall'espressione 15.0.105, per i gas sia mescolati che non mescolati, purché le loro masse non varino. Ammettiamo che siano miscelati. L'espressione 15.0.105 di dU dà per integrazione

$$U = m_1 U_1 + m_2 U_2 + m_3 U_3 + \varphi(m_1, m_2, m_3)$$

o, sostituendo U_1, U_2, U_3 con i loro valori 15.0.104 nei quali le costanti h possono essere trascurate poiché φ è una funzione arbitraria,

$$(15.0.106) \quad U = (m_1 c_1 + m_2 c_2 + m_3 c_3) T + \varphi(m_1, m_2, m_3)$$

Questa è l'espressione dell'energia interna della miscela.

257. Per determinare la funzione φ consideriamo una seconda miscela gassosa formata dagli stessi gas, ma presenti in proporzioni diverse. L'energia interna di questa miscela è

$$U' = (m'_1 c_1 + m'_2 c_2 + m'_3 c_3) T + \varphi(m'_1, m'_2, m'_3)$$

Se mettiamo il recipiente contenente questa miscela in comunicazione con quello che contiene il primo, avremo, per diffusione, una miscela contenente una massa $m_1 + m'_1$ del gas G_1 , una massa $m_2 + m'_2$ del gas G_2 , e una massa $m_3 + m'_3$ del gas G_3 . L'energia interna totale di questa nuova miscela sarà

$$\left[(m_1 + m'_1) c_1 + (m_2 + m'_2) c_2 + (m_3 + m'_3) c_3 \right] T + \varphi \left[(m_1 + m'_1), (m_2 + m'_2), (m_3 + m'_3) \right]$$

D'altra parte, questa energia deve essere la somma delle energie U e U' delle mescolanze iniziali, poiché la diffusione non ha apportato alcuna variazione nel valore dell'energia; questa somma è

$$\left[(m_1 + m'_1) c_1 + (m_2 + m'_2) c_2 + (m_3 + m'_3) c_3 \right] T + \varphi(m_1, m_2, m_3) + \varphi(m'_1, m'_2, m'_3)$$

Dobbiamo quindi avere

$$\varphi' \left[(m_1 + m'_1), (m_2 + m'_2), (m_3 + m'_3) \right] = \varphi'(m_1, m_2, m_3)$$

La derivata della funzione φ rispetto a m_1 ha quindi lo stesso valore, per qualunque valore di m_1, m_2, m_3 ; è quindi una costante. Di conseguenza, φ è una funzione lineare di m_1 . Inoltre essa deve essere di primo grado rispetto a m_2 e a m_3 . Possiamo quindi porre

$$\varphi(m_1, m_2, m_3) = m_1 h_1 + m_2 h_2 + m_3 h_3$$

essendo h_1, h_2, h_3 costanti arbitrarie. Allora l'espressione 15.0.106 di U diviene, sostituendo φ con questo valore,

$$U = m_1 (c_1 T + h_1) + m_2 (c_2 T + h_2) + m_3 (c_3 T + h_3)$$

cioè

$$(15.0.107) \quad U = m_1 U_1 + m_2 U_2 + m_3 U_3$$

L'energia interna di una miscela di numerosi gas è quindi uguale alla somma delle energie interne di ognuno di essi per la stessa temperatura T . Di conseguenza, la prima delle proposizioni sulle quali si basa la teoria di M. Gibbs si trova dimostrata.

258. Calore di trasformazione.

Se si indica con $Ld\mu$ la quantità di calore che bisogna fornire a un sistema in parte dissociato per far variare di $\alpha d\mu$, $\beta d\mu$, $\gamma d\mu$ le masse dei gas che si trovano nell'unità di massa della miscela, a temperatura e volume invariati, il fattore L è il calore di trasformazione molecolare.

L'espressione di questa grandezza si ricava facilmente.

Effettuandosi la trasformazione senza cambiamento di volume, il lavoro $d\tau$ fornito al sistema è nullo; di conseguenza, la variazione dell'energia interna è uguale alla quantità di calore fornita, $Ld\mu$. Abbiamo quindi, differenziando l'espressione 15.0.107 relativa a U ,

$$Ld\mu = dU = U_1 dm_1 + U_2 dm_2 + U_3 dm_3$$

essendo nulle le variazioni di U_1, U_2, U_3 poiché la temperatura rimane costante. Se sostituiamo dm_1, dm_2, dm_3 con i loro valori 15.0.102, si ha, dopo aver diviso per $d\mu$,

$$L = \alpha U_1 + \beta U_2 + \gamma U_3$$

o

$$L = (\alpha c_1 + \beta c_2 + \gamma c_3) T + \alpha h_1 + \beta h_2 + \gamma h_3$$

o ancora

$$L = k\lambda T + h$$

tenendo conto della relazione 15.0.103 e ponendo

$$h = \alpha h_1 + \beta h_2 + \gamma h_3$$

Questa espressione di L mostra che, nel caso in cui il composto che si dissocia sia formato con condensazione, questa grandezza è una funzione lineare della temperatura; è una costante quando il composto è formato senza condensazione, poiché in tale caso $\lambda = 0$.

259. Entropia di una miscela gassosa.

Chiamiamo S l'entropia dell'unità di massa della miscela quando la temperatura è T e il volume specifico v , e siano S_1, S_2, S_3 le entropie, riferite all'unità di massa, dei gas che la compongono, quando questi gas occupano, alla stessa temperatura T , il volume v , cioè quando le loro pressioni sono rispettivamente p_1, p_2, p_3 .

Facciamo subire alla miscela una trasformazione reversibile che, senza alterarne la composizione, faccia variare le quantità p, v, T . La variazione dell'entropia risultante da questa trasformazione è

$$dS = \frac{dQ}{T} = \frac{dU}{T} + \frac{Apdv}{T}$$

Dimostreremo ora che

$$U = U_1 m_1 + U_2 m_2 + U_3 m_3$$

di conseguenza, poiché m_1, m_2, m_3 non variano,

$$\frac{dU}{T} = m_1 \frac{dU_1}{T} + m_2 \frac{dU_2}{T} + m_3 \frac{dU_3}{T}$$

D'altra parte abbiamo trovato

$$p = p_1 + p_2 + p_3$$

e sappiamo che

$$v = m_1 v_1 = m_2 v_2 = m_3 v_3$$

Possiamo scrivere

$$dS = m_1 \left(\frac{dU_1}{T} + \frac{Ap_1 dv_1}{T} \right) + m_2 \left(\frac{dU_2}{T} + \frac{Ap_2 dv_2}{T} \right) + m_3 \left(\frac{dU_3}{T} + \frac{Ap_3 dv_3}{T} \right)$$

Ma la somma

$$\frac{dU_1}{T} + \frac{Ap_1 dv_1}{T}$$

è la variazione dell'entropia dell'unità di massa del gas G_1 quando, essendo T la sua temperatura e p la sua pressione, si fanno variare tali grandezze; è quindi dS_1 . Si vedrà allo stesso modo che le altre due somme analoghe hanno rispettivamente come valori dS_2 e dS_3 ; abbiamo quindi, per la trasformazione considerata,

$$dS = m_1 dS_1 + m_2 dS_2 + m_3 dS_3$$

Ne deduciamo per integrazione

$$S = m_1 S_1 + m_2 S_2 + m_3 S_3 + \varphi(m_1, m_2, m_3)$$

La funzione arbitraria φ che entra in questa relazione non può essere determinata allo stesso modo della funzione dello stesso tipo che abbiamo ottenuto nella relazione per l'energia interna. Ciò dipende dalla diffusione, che è un fenomeno irreversibile, che può produrre una variazione dell'entropia, sebbene non sia accompagnata da alcun fenomeno calorifico.

M. Duhem, nel suo testo, Il Potenziale termodinamico (pagina 47, riga 22), ammette che questa funzione è una costante che si può supporre nulla, poiché l'entropia di un sistema è determinata a meno di una costante. Seguendo questa ipotesi, la relazione dell'entropia del sistema diviene

$$(15.0.108) \quad S = m_1 S_1 + m_2 S_2 + m_3 S_3$$

e la seconda proposizione di M. Gibbs è dimostrata.

260. Ammettiamo provvisoriamente l'ipotesi di M. Duhem e, di conseguenza, la proposizione di M. Gibbs, e cerchiamo l'espressione di S .

La quantità di calore che bisogna fornire all'unità di massa di un gas perfetto, durante una trasformazione elementare, vale

$$dQ = C \frac{dT}{dv} dv + c \frac{dT}{dp} dp$$

essendo C e c i calori specifici a pressione e volume costante. Se si sostituiscono le derivate parziali di T con i valori dedotti dalla relazione fondamentale

$$(15.0.109) \quad pv = RT$$

si ottiene

$$dQ = \frac{Cp dv}{R} + \frac{cv dp}{R}$$

e, per la variazione corrispondente di entropia,

$$dS = \frac{dQ}{T} = C \frac{dv}{v} + c \frac{dp}{p}$$

o ancora

$$dS = (C - c) \frac{dv}{v} + c \left(\frac{dv}{v} + \frac{dp}{p} \right)$$

Ma sappiamo che

$$C - c = AR$$

e, d'altra parte, la relazione 15.0.109 ci dà, differenziandola e dividendo per pv ,

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

Possiamo pertanto scrivere la variazione di entropia

$$dS = AR \frac{dv}{v} + c \frac{dT}{T}$$

e otteniamo mediante integrazione

$$(15.0.110) \quad S = AR \log v + c \log T + a$$

essendo a una costante.

Applichiamo questa formula a ciascuno dei gas G_1, G_2, G_3 . Notando che il volume specifico di uno di loro, per esempio G_1 , vale $v_1 = \frac{v}{m_1}$, indicando qui con v il volume specifico della miscela, abbiamo

$$(15.0.111) \quad \begin{cases} S_1 &= AR_1 \frac{v}{m_1} + c_1 \log T + a_1 \\ S_2 &= AR_2 \frac{v}{m_2} + c_2 \log T + a_2 \\ S_3 &= AR_3 \frac{v}{m_3} + c_3 \log T + a_3 \end{cases}$$

Introducendo questi valori nella formula 15.0.108, otterremo l'espressione dell'entropia della miscela in funzione del suo volume specifico, della sua temperatura e delle masse dei gas che la compongono.

261. Applicazione alla dissociazione.

Supponiamo che, conservando la temperatura e il volume specifico lo stesso valore, si faccia subire alla mescolanza una trasformazione reversibile avente come effetto quello di aumentare l'entropia di dS . La quantità di calore fornita durante questa trasformazione soddisfa all'uguaglianza

$$dS = \frac{dQ}{T}$$

e, d'altra parte, essa vale

$$dQ = L d\mu$$

abbiamo quindi

$$dS = \frac{L}{T} d\mu$$

Ma

$$dS = m_1 dS_1 + m_2 dS_2 + m_3 dS_3 + S_1 dm_1 + S_2 dm_2 + S_3 dm_3$$

La prima delle espressioni 15.0.111 ci dà per differenziazione, poiché v e T sono costanti,

$$dS_1 = -AR_1 \frac{dm_1}{m_1}$$

ne deduciamo

$$m_1 dS_1 + S_1 dm_1 = (S_1 - AR_1) dm_1 = \alpha (S_1 - AR_1) d\mu$$

Le altre due relazioni del gruppo 15.0.111 ci porteranno a uguaglianze simili; di conseguenza, sommandole, otteniamo

$$ds = [\alpha S_1 + \beta S_2 + \gamma S_3 - A(\alpha R_1 + \beta R_2 + \gamma R_3)] d\mu$$

e di conseguenza

$$\alpha S_1 + \beta S_2 + \gamma S_3 - A(\alpha R_1 + \beta R_2 + \gamma R_3) = \frac{L}{T}$$

Sostituiamo le entropie S_1, S_2, S_3 con il valore 15.0.111; si ha (370)

$$A \log v (\alpha R_1 + \beta R_2 + \gamma R_3) - A(\alpha R_1 \log m_1 + \beta R_2 \log m_2 + \gamma R_3 \log m_3) + \\ - A(\alpha c_1 + \beta c_2 + \gamma c_3) \log T + \alpha a_1 + \beta a_2 + \gamma a_3 = \frac{L}{T}$$

Ma avevamo posto

$$\alpha c_1 + \beta c_2 + \gamma c_3 = k\lambda$$

e da questa uguaglianza e dalle relazioni 15.0.99 risulta

$$\alpha R_1 + \beta R_2 + \gamma R_3 = \lambda$$

Di conseguenza, se poniamo

$$A\alpha R_1 = \alpha_1 \quad A\beta R_2 = \beta_1 \quad A\gamma R_3 = \gamma_1 \\ \alpha a_1 + \beta a_2 + \gamma a_3 = \alpha$$

otteniamo

$$A \log v - \alpha_1 \log m_1 + \beta_1 \log m_2 - \gamma_1 \log m_3 + k\lambda \log T + \alpha = \frac{L}{T}$$

Questa è la formula della dissociazione.

Essa conduce a numerose conseguenze interessanti e in accordo con l'esperienza. Come esempio, segnaliamo il seguente:

Nel caso in cui il corpo che si dissocia è formato senza condensazione, λ è nullo e il volume specifico v scompare dalla formula; di conseguenza, la composizione della miscela non dipende dal volume. La si può quindi comprimere a temperatura costante senza cambiare lo stato del sistema.

262. Osservazioni sull'ipotesi di M. Duhem

Ma, benché le conseguenze della formula precedente non siano contraddette da alcuna esperienza e siano pure confermate da alcune di esse, la teoria precedente non può essere accettata senza restrizioni, in quanto la seconda delle proposizioni di base si fonda su un'ipotesi assolutamente arbitraria, l'ipotesi di M. Duhem.

È facile rendersi conto dell'arbitrarietà di tale ipotesi.

Chiamiamo S'_1 l'entropia dell'unità di massa del gas G_1 quando la sua pressione è uguale alla pressione totale p della miscela, e la sua temperatura uguale a T . Questa grandezza è evidentemente diversa da S_1 , poiché quest'ultima si riferisce al caso in cui il gas è alla pressione p_1 e al fatto che l'entropia di un gas perfetto dipende dalla pressione. Dalla formula 15.0.110, vale

$$S'_1 = AR_1 \log v'_1 + c_1 \log T + a_1$$

essendo v'_1 il volume specifico del gas G_1 alla pressione p e alla temperatura T . La differenza $S_1 - S'_1$ è pertanto

$$S_1 - S'_1 = AR_1 \log \frac{v}{m_1 v'_1}$$

Il secondo membro di questa relazione dipende solo dalle variabili m_1, m_2, m_3 . Infatti, il volume specifico di G_1 essendo v_1 per i valori p e T della pressione e della temperatura, il volume occupato dalla massa m_1 di questo gas nelle stesse condizioni è $m_1 v'_1$. Indicando con v'_2 e v'_3 i volumi specifici dei gas G_2 e G_3 per gli stessi valori della pressione e della temperatura, $m_2 v'_2$ e $m_3 v'_3$ sono i volumi delle masse m_2 e m_3 di questi gas. Il volume totale v della miscela è la somma di questi volumi; di conseguenza,

$$m_1 v'_1 + m_2 v'_2 + m_3 v'_3 = v$$

D'altra parte,

$$p v'_1 = R_1 T \quad p v'_2 = R_2 T \quad p v'_3 = R_3 T$$

di conseguenza,

$$\frac{m_1 v'_1}{m_1 R_1} = \frac{m_2 v'_2}{m_2 R_2} = \frac{m_3 v'_3}{m_3 R_3} = \frac{v}{m_1 R_1 + m_2 R_2 + m_3 R_3}$$

ne risulta

$$\log \frac{v}{m_1 v'_1} = \log \frac{m_1 R_1}{m_1 R_1 + m_2 R_2 + m_3 R_3}$$

Si dimostrerà allo stesso modo che le differenze $S_2 - S'_2$ e $S_3 - S'_3$ sono funzioni di m_1, m_2, m_3 . Possiamo pertanto porre

$$m_1 S_1 + m_2 S_2 + m_3 S_3 - m_1 S'_1 - m_2 S'_2 - m_3 S'_3 = \psi(m_1, m_2, m_3)$$

Abbiamo però dimostrato che l'entropia della miscela è

$$S = m_1 S_1 + m_2 S_2 + m_3 S_3 + \varphi(m_1, m_2, m_3)$$

di conseguenza,

$$S = m_1 S'_1 + m_2 S'_2 + m_3 S'_3 + \psi(m_1, m_2, m_3) + \varphi(m_1, m_2, m_3)$$

o ancora

$$S = m_1 S'_1 + m_2 S'_2 + m_3 S'_3 + \chi(m_1, m_2, m_3)$$

essendo χ una funzione qualsiasi delle masse.

Possiamo supporre che questa funzione è una costante assoluta che può essere trascurata: l'ipotesi è accettabile quanto quella di M. Duhem. Allora

$$S = m_1 S'_1 + m_2 S'_2 + m_3 S'_3$$

cioè: l'entropia di una miscela omogenea di più gas è uguale alla somma delle entropie di questi gas quando ognuno di essi si trova alla temperatura e alla pressione della miscela.

Questa proposizione può servire da base per una teoria della dissociazione così come la precedente. Una tale teoria condurrà a conseguenze in contraddizione con l'esperienza e, di conseguenza, non potrà essere accettata. La proposizione precedente non ha quindi alcuna possibilità di essere vera malgrado la sua analogia con quella ammessa da M. Duhem, e, poiché essa deriva da una ipotesi simile a quella di M. Duhem, questa può essere inesatta. Proviamo allora a giustificarla.

263. Conseguenza di questa ipotesi

Se ammettiamo che l'entropia della miscela è, dalle relazioni 15.0.108 e 15.0.111,

$$S = \sum \left(AR_1 m_1 \log \frac{v}{m_1} + c_1 m_1 \log T + m_1 a_1 \right)$$

per una miscela alla stessa temperatura con volume specifico v' e contenente come unità di massa una massa m'_1 del gas G_1 , m'_2 del gas G_2 e m'_3 del gas G_3 , l'entropia è

$$S' = \sum \left(AR_1 m'_1 \log \frac{v'}{m'_1} + c_1 m'_1 \log T + m'_1 a_1 \right)$$

Se mettiamo in comunicazione i due recipienti che supporremo contenere una massa 1 di ciascuno di quelli mescolati, otterremo per diffusione una nuova miscela la cui entropia totale S'' vale

$$S'' = \sum AR_1 (m_1 + m'_1) \log \frac{v + v'}{m_1 + m'_1} + c_1 (m_1 + m'_1) \log T + (m_1 + m'_1) a_1$$

Questo valore è maggiore di $S + S'$, poiché la diffusione è un fenomeno irreversibile e noi sappiamo che un fenomeno irreversibile e isotermo è accompagnato da un aumento dell'entropia. Questo aumento vale

$$S'' - S - S' = \sum AR_1 \left[(m_1 + m'_1) \log \frac{v + v'}{m_1 + m'_1} - m_1 \log \frac{v}{m_1} - m'_1 \log \frac{v'}{m'_1} \right]$$

Se ci fosse un solo gas, l'aumento di entropia varrebbe precisamente il primo termine della somma che costituisce il secondo membro di questa equazione. Di conseguenza, risulta dall'ipotesi di M. Duhem la seguente proposizione:

Quando due miscele formate da parecchi gas diffondono, l'aumento di entropia è uguale alla somma degli aumenti che risulterebbero dalla diffusione dei gas se ognuno di essi fosse presente da solo nei recipienti che contengono le miscele.

264. Mostriamo che, inversamente, se questa proposizione è ammessa, l'ipotesi di M. Duhem ne consegue.

Supponiamo che le masse m_1, m_2, m_3 dei tre gas G_1, G_2, G_3 siano in recipienti separati alla pressione p e alla temperatura T . Le entropie di questi gas sono allora S'_1, S'_2, S'_3 per unità di massa, e l'entropia del sistema che essi formano, essendo evidentemente uguale alla somma delle entropie parziali, vale

$$(15.0.112) \quad m_1 S'_1 + m_2 S'_2 + m_3 S'_3$$

Mettiamo i tre recipienti in comunicazione; i gas diffondono. Cerchiamo l'incremento di entropia che ne risulta.

Se il gas G_1 fosse solo, due recipienti sarebbero vuoti e la messa in comunicazione dei recipienti avrebbe l'effetto di far occupare dalla massa m_1 di questo gas il volume v di tutti e tre i recipienti. Siccome d'altra parte supponiamo che la diffusione avvenga senza variazione di temperatura, conformemente alla legge di Joule, la temperatura di questa massa gassosa è T . Di conseguenza, la sua entropia è S_1 per unità di massa. La variazione di entropia risultante dalla diffusione della massa m_1 supposta come sola è pertanto

$$m_1 (S_1 - S'_1)$$

Le variazioni dell'entropia delle masse m_2 e m_3 degli altri due gas, quando questi gas, supposti soli separatamente, diffondono, hanno valori analoghi. Se quindi ammettiamo la proposizione del paragrafo precedente, abbiamo, per l'aumento di entropia risultante dalla diffusione dei gas G_1, G_2, G_3 ,

$$m_1 (S_1 - S'_1) + m_2 (S_2 - S'_2) + m_3 (S_3 - S'_3)$$

Aggiungendo questa quantità al valore 15.0.112 dell'entropia prima della diffusione, otteniamo per l'entropia della miscela

$$S = m_1 S_1 + m_2 S_2 + m_3 S_3$$

espressione che mostra che la funzione $\varphi(m_1, m_2, m_3)$ è nulla, come ammette M. Duhem.

265. Giustificazione dell'ipotesi di M. Duhem

L'ipotesi di M. Duhem si troverà quindi giustificata se noi dimostriamo la proposizione della sezione 263. Le dissociazioni nelle quali il carbonato di calcio è il prototipo ci permettono di fare questa dimostrazione. Importa sottolineare tuttavia che questa dimostrazione si basa su certi fatti osservati in questa dissociazione del carbonato di calcio, o piuttosto su certi fatti generalmente ammessi. *La dimostrazione che segue non può dunque conferire all'ipotesi di M. Duhem maggiore certezza dei fatti sui quali si basa.*

Abbiamo già detto che le dissociazioni di questo tipo sono paragonabili alla vaporizzazione di un liquido. Sappiamo che, per quest'ultimo fenomeno, la tensione massima del vapore possiede lo stesso valore quando la vaporizzazione ha luogo nel vuoto o in un gas qualsiasi, purché la temperatura resti la stessa nei due casi; inoltre, questa tensione è indipendente dalla quantità di liquido che si vaporizza. Deve avvenire una cosa analoga nelle dissociazioni del tipo del carbonato di calcio; in altre parole, la pressione del gas proveniente dalla vaporizzazione è, per ogni temperatura, indipendente dalla natura e dalla massa del gas esterno che può trovarsi nel contenitore in cui si verifica questo fenomeno e dalla massa del composto che si dissocia. Questa legge può essere considerata come dimostrata sperimentalmente dalle ricerche quantitative fatte da Debray sul carbonato di calcio e da M. Isambert sulle combinazioni di cloruri e ioduri metallici con l'ammoniaca. Ammettiamola pertanto e facciamone uso per gli scopi che ci siamo proposti.

266. Prendiamo due contenitori di volume v e v' contenenti: il primo, una massa uguale all'unità di azoto e una massa m di acido carbonico; il secondo, una massa m' di acido carbonico. Sia T la temperatura comune di questi contenitori, e ammettiamo che la pressione comune p sia uguale alla tensione di dissociazione del carbonato di calcio alla temperatura T . Indicheremo con A lo stato del sistema formato dai due contenitori in queste condizioni.

Se mettiamo in comunicazione questi due vasi, i gas diffondono e l'entropia del sistema in questo nuovo stato B è maggiore della precedente. Per avere il valore dell'aumento, impieghiamo un procedimento analogo a quello utilizzato al paragrafo 187 per trovare la variazione dell'entropia del sistema di due sfere cariche di uguale elettricità di segno contrario quando si fanno comunicare tali sfere.

Possiamo supporre che il vaso di volume v' contenga una certa quantità di calce; non turbiamo in tal modo lo stato della miscela, poiché, dopo la diffusione, la pressione dell'acido carbonico è minore della tensione di dissociazione p del carbonato di calcio alla temperatura T e di conseguenza quest'ultimo composto non si può formare.

Comprimiamo i gas contenuti nei vasi, mentre questi rimangono in comunicazione e la temperatura mantiene lo stesso valore. La pressione dell'acido carbonico raggiunge il valore p , e, se la compressione continua, una parte di questo gas si combina con la calce, poiché la presenza dell'azoto non influisce sul fenomeno, per quanto prima detto. Fermiamo la compressione al momento in cui una massa m' è combinata. Allora abbiamo una miscela gassosa formata da una massa 1 di azoto e da una massa m di acido carbonico.

Separiamo questa miscela del carbonato di calcio e lasciamola espandere fino a quando la pressione totale diviene p ; il suo volume è necessariamente v se, come supponiamo, la temperatura rimane T durante questa espansione. Una parte del sistema è quindi ritornata al suo stato iniziale.

Prendiamo il carbonato di calcio e aumentiamo il volume del recipiente che lo racchiude. Il carbonato si scompone poco a poco e la pressione dell'acido carbonico allo stato gassoso è necessariamente m' . Tutto il carbonato di calcio formatosi in precedenza è quindi scomposto e, se astraiano dalla calce che rimane, l'intero sistema è ritornato al suo stato iniziale A .

Tutte le precedenti trasformazioni sono reversibili. Di conseguenza, se dQ è il calore fornito al sistema per una trasformazione elementare, la variazione di entropia derivante dal passaggio dallo stato B a quello A è $\int \frac{dQ}{T}$ e quella che risulta dal passaggio inverso differisce solo per il segno. Se chiamiamo quindi ΔS l'aumento di entropia risultante dalla diffusione delle masse gassose considerate, avremo, in base alla definizione di entropia data alla sezione 186,

$$\Delta S = - \int \frac{dQ}{T}$$

o

$$\Delta S = - \frac{1}{T} \int dQ$$

poiché tutte le trasformazioni sono effettuate alla stessa temperatura.

267. Se, dopo essere passato dallo stato B allo stato A attraverso una serie di trasformazioni reversibili che abbiamo considerato, ritorniamo dallo stato B allo stato A per diffusione, eseguiamo un ciclo chiuso al quale possiamo applicare il principio di equivalenza. Da tale principio

$$Q = A\tau$$

essendo τ il lavoro esterno compiuto, e Q la somma delle quantità di calore fornite al sistema. Ora la diffusione avviene senza cedere calore all'esterno; di conseguenza, Q è uguale all'integrale che compare nell'espressione di ΔS e abbiamo come valore di quest'ultima quantità

$$\Delta S = - \frac{A\tau}{T}$$

Il lavoro τ ha come espressione $p dv$, essendo dv la variazione di volume della miscela. Ma la pressione totale della miscela è la somma delle pressioni p_1 e p_2 che i gas avrebbero se ognuno di essi occupasse da solo l'intero volume. Di conseguenza,

$$\tau = \int p_1 dv + \int p_2 dv$$

Il primo degli integrali del secondo membro rappresenta il lavoro τ_1 che compirebbe uno dei gas, per esempio l'azoto, se subisse da solo le trasformazioni, essendo il suo volume sempre uguale a quello della miscela; il secondo, il lavoro τ_2 che compirebbe l'altro gas nelle stesse condizioni. Calcoliamo quindi questi due lavori τ_1 e τ_2 .

268. La massa dell'azoto rimane costantemente uguale all'unità e quindi si ha

$$p_2 v = R_1 T$$

e, di conseguenza,

$$\tau_1 = \int p_1 dv = R_1 T \int \frac{dv}{v}$$

I limiti dell'integrale sono: il volume $v + v'$ che occupa la miscela gassosa quando il sistema si trova nello stato B , e il volume v della miscela di acido carbonico e di azoto quando il sistema è ritornato allo stato A ; abbiamo quindi

$$\tau_1 = R_1 T \log \frac{v}{v + v'}$$

Il lavoro τ_2 è più difficile da valutare, essendo variabile la massa di acido carbonico. Questa massa è uguale a $m + m'$ quando il sistema si trova nello stato B , e conserva tale valore fino al momento in cui, per compressione, la pressione dell'acido carbonico nella miscela è divenuto uguale a p . In questa fase della trasformazione si ha

$$p_2 v = (m + m') R_2 T$$

e, di conseguenza,

$$\int p_2 v = (m + m') R_2 T \int \frac{dv}{v} = (m + m') R_2 T \log \frac{v_1}{v + v'}$$

essendo v_1 il volume della miscela gassosa al termine di questa fase.

Durante la combinazione della calce e dell'acido carbonico la pressione rimane p . Se quindi chiamiamo v_2 il volume della miscela gassosa al momento in cui una massa m' di acido è entrata in combinazione, il lavoro corrispondente a questa fase è

$$p(v_2 - v_1)$$

La pressione rimane così uguale a p quando si decompone il carbonato di calcio formato; essendo v' il volume del gas al termine di questa scomposizione, il corrispondente lavoro è

$$pv'$$

Quanto alla massa m di acido carbonico non combinato alla calce, essa fa parte di una miscela il cui volume passa da v_2 a v ; durante questa trasformazione si ha

$$p_2v = mR_2T$$

e di conseguenza,

$$\int p_2dv = mR_2T \int \frac{dv}{v} = mR_2T \log \frac{v}{v_2}$$

Aggiungendo questi diversi lavori, abbiamo

$$\tau_2 = (m + m') R_2T \log \frac{v_1}{v + v_1} + p(v' + v_2 - v_1) + mR_2T \log \frac{v}{v_2}$$

Di conseguenza, la variazione di entropia cercata è

$$(15.0.113) \quad \Delta S = -\frac{A\tau}{T} = AR_1 \log \frac{v + v'}{v} + (m + m') AR_2 \log \frac{v + v'}{v_1} + Ap(v_1 - v_2 - v') + mAR_2 \log \frac{v_2}{v}$$

269. Valutiamo ora questa variazione ammettendo la proposizione della sezione 263.

Il volume specifico dell'azoto nello stato B del sistema è $v + v'$ e la sua entropia vale, dalla formula 15.0.110,

$$AR_1 \log(v + v') + c_1 \log T + a_1$$

Nello stato A del sistema il volume specifico dell'azoto supposto solo è v e la sua entropia

$$AR_1 \log v + c_1 \log T + a_1$$

Di conseguenza, la variazione di entropia di questo corpo è

$$AR_1 \log \frac{v + v'}{v}$$

Nello stato B del sistema si ha una massa $m + m'$ di acido carbonico facente parte di una miscela di volume $v + v'$; il suo volume specifico è quindi $\frac{v + v'}{m + m'}$ e la sua entropia

$$(m + m') \left(AR_2 \log \frac{v + v'}{m + m'} + c_2 \log T + a_2 \right)$$

Quando il sistema è ritornato allo stato A , l'acido carbonico si trova in parte in ognuno dei due contenitori; il suo volume specifico in quello che contiene la miscela è $\frac{v + v'}{m + m'}$ e la sua entropia

$$m \left(AR_2 \log \frac{v + v'}{m + m'} + c_2 \log T + a_2 \right)$$

per l'entropia dell'acido carbonico contenuto nell'altro recipiente, si troverà

$$m' \left(AR_2 \log \frac{v + v'}{m + m'} + c_2 \log T + a_2 \right)$$

la variazione dell'entropia dell'acido carbonico è quindi

$$(m + m') AR_2 \log \frac{v + v'}{m + m'} - mAR_2 \log \frac{v}{m} - m' AR_2 \log \frac{v'}{m'}$$

Di conseguenza, dalla proposizione ammessa, la variazione di entropia del sistema è

$$\Delta S = AR_1 \log \frac{v + v'}{v} + (m + m') AR_2 \log \frac{v + v'}{m + m'} - mAR_2 \log \frac{v}{m} - m' AR_2 \log \frac{v'}{m'}$$

270. Per ora ci basta, per dimostrare l'esattezza di questa proposizione, far vedere che quest'ultima espressione è identica all'espressione 15.0.113. Poiché i loro primi termini sono gli stessi, basta per mostrare che si ha l'identità

$$\begin{aligned} & (m + m') R_2 \log \frac{v + v'}{v_1} + p(v_1 - v_2 - v') + mR_2 \log \frac{v_2}{v} \\ &= (m + m') R_2 \log \frac{v + v'}{m + m'} - mR_2 \log \frac{v}{m} - m' R_2 \log \frac{v'}{m'} \end{aligned}$$

o, eliminando i termini comuni ai due membri,

$$(m + m') R_2 \log \frac{v + v'}{v_1} + mR_2 \log \frac{v_2}{m} + m' R_2 \log \frac{v'}{m'} + p(v_1 - v_2 - v') = 0$$

Notiamo che al termine della prima fase della compressione la pressione dell'acido carbonico nella miscela è p ; essendo il suo volume v_1 e la massa dell'acido carbonico che lo contiene $m + m'$, si ha

$$pv_1 = (m + m') R_2 T$$

Al termine della seconda fase della compressione la pressione di questo gas è sempre p ; la massa è m e il volume della miscela gassosa è v_2 ; di conseguenza,

$$pv_2 = mR_2T$$

Infine, al termine della scomposizione del carbonato di calcio si ha una massa m' di acido carbonico che occupa un volume v' e la cui pressione è p ; si ha quindi

$$pv' = m' R_2 T$$

Da questa uguaglianza deriva immediatamente

$$p(v_1 - v_2 - v') = 0$$

e

$$\frac{m + m'}{v_1} = \frac{m}{v} = \frac{m'}{v'} = \frac{v}{R_2 T}$$

L'identità da dimostrare si riduce allora a

$$(m + m') \log \frac{p}{R_2 T} + m \log \frac{R_2 T}{p} + m' \log \frac{R_2 T}{p} = 0$$

Essa è soddisfatta in modo evidente.

Possiamo pertanto ammettere l'ipotesi di M. Duhem e accettare l'intera teoria.

271. Credo di dover, per la comprensione di quanto detto, accludere le due tabelle seguenti. In quella grande, la prima colonna indica i fenomeni che si producono in ciascuna fase del ciclo; le colonne seguenti indicano quali sono in ogni recipiente e *al termine* di ogni fase la quantità di azoto, di acido carbonico, la pressione e il volume. Per quanto riguarda il secondo recipiente che contiene la calce e carbonato di calcio, il volume indicato nell'ultima colonna è solo il volume occupato dai gas; non si tiene conto del volume occupato dai componenti solidi.

Il ciclo comprende cinque fasi; se si indica con V il volume totale dei due recipienti meno il volume occupato dai componenti solidi e ϖ la pressione totale si avrà:

	Relazione tra V e ϖ	Lavoro	Calore ceduto	Natura della trasformazione
Prima fase (diffusione)	$V = v + v' \quad \varpi = p$	$= 0$	$= 0$	irreversibile
Seconda fase (diffusione)	$V\varpi = (v + v')p$	≥ 0	≥ 0	reversibile
Terza fase (diffusione)	$V(\varpi - p) = cost$	≥ 0	≥ 0	reversibile
Quarta fase (diffusione)	$V\varpi = cost$	≥ 0	≥ 0	reversibile
Quinta fase (diffusione)	$\varpi = p$	≥ 0	≥ 0	reversibile

	Az.	CO^2	Press.	Vol.	Az.	CO^2	Press.	Vol.
Stato iniziale	I	m	p	v	0	m'	p	v
I vasi sono in comunicazione	$\frac{v}{v+v'}$	$\frac{v(m+m')}{v+v'}$	p	v	$\frac{v'}{v+v'}$	$\frac{v'(m+m')}{v+v'}$	p	v
Si comprimono i gas nei due vasi e si avvia la compressione finché la pressione di CO^2 diviene uguale a p , questo gas comincia a combinarsi con la calce. Si può supporre che il volume del secondo vaso sia ridotto a zero, pur restando in comunicazione con il primo	I	$m+m'$	$\frac{p(1+m+m')}{m+m'}$	$\frac{(v+v')(m+m')}{1+m+m'}$	0	0	$\frac{p(1+m+m')}{m+m'}$	0
Si continua la compressione, la pressione di CO^2 rimane uguale a p , questo gas si combina poco a poco con la calce, fino a una quantità m .	I	m	$\frac{p(1+m)}{m}$	$\frac{(v+v')m}{m+m} = \frac{vm}{1+m}$	0	0	$\frac{p(1+m)}{m}$	0
Si interrompe la comunicazione tra i due vasi e si espande nel primo vaso fino a che la pressione ritorna uguale a p .	I	m	p	v	0	0	$\frac{p(1+m)}{m}$	0
Si espande nel secondo vaso, pressione rimane costantemente uguale a p e il carbonato si dissocia poco alla volta, fino al completamento della dissociazione	I	m	p	v	0	0	p	0

FENOMENI ELETTRICI

16.1. Pile Idroelettriche

272. Quantità che definiscono lo stato di una pila

La conoscenza della pressione p e della temperatura T non bastano da sole a determinare completamente lo stato di una pila idroelettrica; è necessaria almeno una terza variabile per definire lo stato chimico del liquido o dei liquidi che compongono la pila. Per lo zinco che costituisce uno degli elettrodi della maggior parte delle pile, possiamo prendere per questa variabile la quantità m di zinco che si trova disciolta nell'istante considerato.

Dovremo d'altra parte considerare altre grandezze, ma esse dipendono dalle tre precedenti.

Una di esse è il volume v dei corpi che intervengono nei fenomeni dentro la pila; la variazione di questo volume è spesso molto piccola, ma non potrà essere trascurata nel caso in cui vi sia liberazione di gas, come nella pila di Bunsen, o di assorbimento di gas, come nel caso della pila a gas.

Se si indica con i l'intensità di corrente che circola nel conduttore che collega i poli della pila, la quantità di elettricità che attraversa una sezione di questo conduttore in un tempo dt è idt . Dalla legge di Faraday, questa quantità è proporzionale alla quantità dm di zinco disciolto in questo tempo; abbiamo quindi

$$dm = kidt$$

L'energia voltaica prodotta durante lo stesso tempo vale

$$Eidt$$

essendo E la forza elettromotrice della pila. Quando come si usano il volt e l'ampere per la misura delle forze elettromotrici e le intensità, l'energia voltaica è espressa dal quoziente di un certo numero di chilogrammetri per l'accelerazione g del moto dei gravi.

Affinché l'energia voltaica sia espressa in chilogrammetri basta modificare le unità elettriche; supporremo fatta tale modifica.

Allora il valore in calorie dell'energia voltaica o calore voltaico è

$$AEidt = \frac{AE}{k}dm$$

273. Teoria di Helmholtz

L'energia voltaica proviene necessariamente dall'energia spesa nella pila a causa delle reazioni chimiche che vi si producono. Per lungo tempo si è creduto che queste due energie fossero uguali. Se così fosse, si avrebbe, indicando con Ldm il calore chimico liberato nella dissoluzione di una massa dm di zinco,

$$\frac{AE}{k}dm = Ldm$$

e, quindi,

$$\frac{AE}{k} = L$$

Tramite questa uguaglianza è possibile calcolare la forza elettromotrice di una pila quando si conoscono le reazioni chimiche che vi avvengono e i dati termochimici di queste reazioni. Questo calcolo è stato fatto per un grande numero di pile; si ricava sempre per la forza elettromotrice un valore più grande di quello che è fornito dall'esperienza. Non vi è quindi uguaglianza tra l'energia voltaica e l'energia chimica della pila. Porremo

$$Ldm = \frac{A}{k}(E + E_1)dm$$

Ma il calore chimico si compone di due parti: il calore compensato $L'dm$ e il calore non compensato $L''dm$; di conseguenza,

$$(16.1.1) \quad L'dm + L''dm = \frac{A}{k}Edm + \frac{A}{k}E_1dm$$

M. H. von Helmholtz ammette che si abbia

$$L'' = \frac{A}{k}E$$

cioè: *Il calore voltaico è uguale al calore non compensato che fornirebbe la reazione chimica, se questa reazione avvenisse senza generazione di corrente.*

Basandosi su questa proposizione, ammessa come postulato, Helmholtz ha costruito una teoria termodinamica della pila.

274. Dimostrazione del postulato di Helmholtz.

Questa proposizione può essere dimostrata con l'aiuto di una ipotesi: la forza elettromotrice E di una pila può dipendere dalle variabili p, T, m ma è indipendente dall'intensità di corrente.

In particolare, la forza elettromotrice della pila rimane la stessa quando la corrente cambia verso e diviene così contro-elettromotrice; è ciò che si esprime a volte dicendo che la pila è reversibile. Possono quindi esserci pile alle quali questa teoria non è applicabile, poiché questa teoria non è sempre soddisfatta.

Ammettiamo questa ipotesi e consideriamo un circuito chiuso contenente una pila di forza elettromotrice E e una macchina ad induzione di forza elettromotrice E' ; la pila e la macchina sono in opposizione.

A causa del passaggio della corrente nel circuito e del funzionamento della pila si sviluppa calore, e la temperatura del sistema formato dal circuito e dalla pila varia. Supporremo che il calore sia tolto mentre viene prodotto, di modo che la temperatura del sistema rimanga costantemente T ; supporremo anche che la pressione rimanga costante. Allora delle tre variabili da cui dipende lo stato del sistema, una sola, m , cambia valore; sia dm la sua variazione nell'intervallo di tempo dt .

275. I fenomeni che si producono nel sistema sono irreversibili, e dobbiamo avere

$$(16.1.2) \quad \int dS > \int \frac{dQ}{T}$$

Dalla definizione di calore compensato, la variazione di entropia della pila è

$$(16.1.3) \quad \int dS = - \int \frac{L'}{T} dm$$

Ignoriamo se l'entropia del sistema vari per il fatto che circoli una corrente, ma è facile eliminare la variazione che ne deriva supponendo che agli estremi dell'intervallo di tempo considerato l'intensità di corrente sia nulla. A causa di tale ipotesi, il primo membro della 16.1.2 è dato dalla 16.1.3.

La quantità di calore sviluppata nel circuito è, dalla legge di Joule,

$$\int ARi^2 dt$$

essendo R la resistenza del circuito. Poiché supponiamo che questo calore sia eliminato e che la temperatura del sistema rimanga costante, la parte dell'integrale $\int \frac{dQ}{T}$ relativa al circuito è

$$- \frac{A}{T} \int Ri^2 dt$$

Il calore liberato dalla reazione che avviene nella pila è

$$\int L dm = \frac{A}{k} \int (E + E_1) dm$$

Ma, poiché la parte $\frac{A}{k} \int E dm$ è trasformata in energia voltaica, quella che deve essere tolta per mantenere costante la temperatura della pila è

$$\frac{A}{k} \int E_1 dm = A \int E_1 i dt$$

e, di conseguenza, la parte dell'integrale $\int \frac{dQ}{T}$ che è relativa alla pila è

$$- \frac{A}{T} \int E_1 i dt$$

La disuguaglianza 16.1.1 diviene quindi

$$- \int \frac{L'}{T} dm > - \frac{A}{T} \int Ri^2 dt - \frac{A}{T} \int E_1 i dt$$

oppure

$$\int L' k i dt < A \int Ri^2 dt + A \int E_1 i dt$$

276. Possiamo sempre supporre l'intervallo di tempo, durante il quale esaminiamo il sistema, molto piccolo per le grandezze E, E_1, R e L' potendo essere considerate come costanti in tale intervallo. Siccome vogliamo che l'intensità i della corrente sia nulla all'inizio e alla fine di questo intervallo, siamo obbligati a supporre che

i e la forza elettromotrice E' della macchina di induzione siano variabili. In queste condizioni la disequazione precedente si può scrivere

$$kL' \int idt < AR \int i^2 dt + AE_1 \int idt$$

Essa può essere trasformata per mezzo dell'uguaglianza fornita dalla legge di Ohm. In base a tale legge, abbiamo, indicando con M il coefficiente di autoinduzione del circuito,

$$E - E' + M \frac{di}{dt} = Ri$$

oppure, moltiplicando per idt

$$(E - E') idt + Midt = Ri^2 dt$$

e quindi

$$(E - E') \int idt + M \int idi = R \int i^2 dt$$

L'integrale $\int idi$ vale $\frac{i^2}{2}$. Ma, poiché abbiamo supposto l'intensità della corrente nulla all'inizio e alla fine dell'intervallo di tempo considerato, questo valore si riduce a zero. La precedente uguaglianza diviene quindi

$$(16.1.4) \quad (E - E') \int idt = R \int i^2 dt$$

e l'ultima disuguaglianza si può scrivere

$$kL' \int idt < A(E + E_1 - E') \int idt$$

Il secondo membro della equazione 16.1.4 è necessariamente positivo, poiché R e i^2 lo sono; di conseguenza anche il primo membro lo è, e possiamo, senza cambiare il verso della disequazione precedente, dividere entrambi i membri per

$$(E - E') \int idt$$

Si ha allora

$$k \frac{L'}{E - E'} < \frac{A(E + E_1 - E')}{E - E'}$$

o

$$(16.1.5) \quad \frac{\frac{A}{k} E_1 - L'}{E - E'} + \frac{A}{k} > 0$$

277. Questa disequazione deve essere soddisfatta per qualunque valore di E' . Mostriamo che deve essere necessariamente così se

$$(16.1.6) \quad \frac{A}{k} E_1 - L' = 0$$

Infatti, se questa differenza fosse positiva, il suo quoziente con $E - E'$ potrebbe essere negativo e molto grande per un valore di $E - E'$ negativo e molto piccolo; allora la disequazione 16.1.5 non sarebbe più soddisfatta. Se essa fosse negativa, basterebbe prendere per E' un valore un poco maggiore di E perché la disequazione cessi di valere ancora. Esse deve pertanto nulla-

Ma, se l'equazione 16.1.6 è soddisfatta, risulta dalla 16.1.1

$$L' = \frac{A}{k} E$$

e ciò dimostra il postulato di Helmholtz.

278. Influenza della temperatura e della pressione sulla forza elettromotrice.

Indichiamo con Cdt la quantità di calore che bisogna fornire al sistema quando la temperatura varia di dT , mantenendo le altre variabili p e m gli stessi valori, e λdp quella che bisogna fornire quando la pressione varia solo di una quantità dp . Per una variazione dm della terza variabile m il calore prodotto dalla reazione chimica è Ldm . Di conseguenza, la quantità di calore da fornire quando le grandezze p, T, m variano simultaneamente è

$$dQ = CdT + \lambda dp - Ldm$$

Tuttavia questa espressione non è esatta a meno che il circuito della pila sia aperto, poiché se fosse chiuso il passaggio di corrente nel conduttore che collega i poli sviluppa calore. Supponiamo pertanto il circuito aperto.

Se la variabile m restasse costante durante una trasformazione, basterebbero due grandezze p e T per definire in ogni istante lo stato del sistema e questa trasformazione sarebbe in generale reversibile. Avremo quindi per la variazione di entropia

$$dS = \frac{dQ}{T} = \frac{CdT + \lambda dp}{T}$$

Se al contrario m variasse solo di dm , la variazione di entropia corrispondente sarebbe

$$dS = -\frac{L'}{T} dm$$

Di conseguenza, la variazione di entropia risultante da una variazione infinitamente piccola delle grandezze p, T, m è

$$dS = \frac{CdT + \lambda dp}{T} - \frac{L'}{T} dm$$

279. Calcoliamo ora la variazione dH' della funzione H' di M. Massieu. Si ha

$$(16.1.7) \quad H' = TS - U - Apv$$

e, di conseguenza,

$$dH' = SdT + TdS - dU - Apdv - Avdp$$

Ma, dal principio di equivalenza,

$$dU = dQ - Apdv$$

di conseguenza, sostituendo dU con questo valore nell'espressione dH' , si ha

$$dH' = SdT + TdS - dQ - Avdp$$

Se sostituiamo dQ e dS con i valori precedentemente trovati, otteniamo dopo semplificazione

$$dH' = SdT - L' dm + L dm - Avdp$$

o

$$dH' = SdT - Avdp + L'' dm$$

280. Ora dH' e dS sono differenziali esatti. I coefficienti di dT e di dm nell'espressione precedente di dH devono soddisfare l'uguaglianza

$$\frac{dS}{dm} = \frac{dL''}{dT}$$

Sostituendo L'' con il suo valore 16.1.7 e $\frac{dS}{dm}$ con il suo valore

$$-L' = -\frac{A}{k} E_1$$

si ha

$$-\frac{A}{k} E_1 = \frac{A}{k} \frac{dE}{dT}$$

o ancora

$$(16.1.8) \quad \frac{dE}{dT} = -E_1$$

Dicendo che dS è un differenziale esatto, otteniamo una nuova relazione,

$$\frac{d}{dm} \left(\frac{C}{T} \right) = -\frac{d}{dT} \frac{L'}{T}$$

o

$$\frac{1}{T} \frac{dC}{dm} = -\frac{d}{dT} \left(\frac{AE_1}{k} \right)$$

o infine, sostituendo E_1 con il valore ottenuto dalla 16.1.8,

$$(16.1.9) \quad \frac{A}{k} \frac{d^2 E}{dT^2} = \frac{1}{T} \frac{dC}{dm}$$

Da quest'ultima relazione deriva che la forza elettromotrice di una pila idroelettrica è una funzione lineare della temperatura quando la capacità calorifica del sistema non è alterata dalla reazione che avviene nella pila. Dalla relazione 16.1.8 essa è costante quando E_1 è nullo, cioè quando l'energia chimica della pila è completamente trasformata in energia voltaica.

281. L'espressione di dH' ci fornisce una nuova relazione scrivendo che il coefficiente di dp e di dm soddisfano all'uguaglianza

$$\frac{dL''}{dp} = -A \frac{dv}{dm}$$

Sostituendovi L'' con $\frac{A}{k}E$, abbiamo

$$\frac{dE}{dp} = -k \frac{dv}{dm}$$

La forza elettromotrice di una pila aumenta quindi con la pressione quando $\frac{dv}{dm}$ è negativo, ciò che si verifica quando la pila assorbe dei gas: essa, al contrario, diminuisce quando la pressione aumenta quando $\frac{dv}{dm}$ è positivo, ciò che si verifica nelle pile che liberano gas, come per esempio la pila di Bunsen.

16.2. Pile Termoelettriche

282. Circuiti eterogenei

Consideriamo un circuito chiuso formato da numerosi metalli saldati da capo a capo. Ogni saldatura è sede di una forza elettromotrice e il circuito è in generale percorso da una corrente; non vi sono eccezioni se l'intero sistema è alla stessa temperatura, caso nel quale, dalla legge di Volta, la somma delle forze elettromotrici di contatto è nulla. Chiamiamo i l'intensità di questa corrente.

Prendiamo due punti A e B su questo circuito. Se indichiamo con R la resistenza di questa parte del circuito e con $\sum E$ la somma delle forze elettromotrici di contatto comprese tra A e B , la legge di Ohm dà, per la differenza di potenziale $V_1 - V_0$ tra A e B ,

$$V_1 - V_0 = Ri - \sum E$$

Se ammettiamo che la legge di Joule si applichi a un circuito siffatto, la quantità di calore liberata nella porzione AB del circuito nel tempo dt è

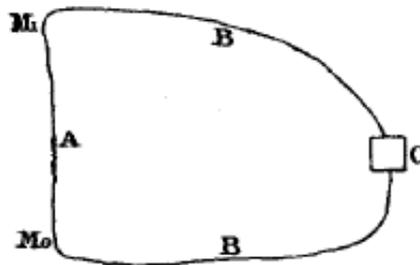
$$A(V_1 - V_0)idt = ARi^2dt - Aidt \sum E$$

283. Nel caso di un circuito omogeneo, $\sum E$ è nullo e la quantità di calore emessa è ARi^2dt ; il secondo termine $-Aidt \sum E$ si riferisce dunque alle saldature; e, se vi è una sola saldatura tra A e B , il calore che si libera è uguale a $-AidtE$.

284. Teoria elementare delle pile termoelettriche.

Prendiamo due metalli A e B (fig. 38) le cui saldature M_1 e M_0 si trovano a diverse temperature, e intercaliamo una macchina di induzione C sul circuito. Questa macchina è messa in moto dalla corrente che circola nel circuito e produce lavoro. Il sistema è quindi del tutto analogo a una macchina termica: vi si trova una sorgente fredda e una sorgente calda, poiché le saldature sono mantenute a temperature differenti, e si produce lavoro. È quindi naturale applicargli i principi della Termodinamica.

Fig. 38.



Ammettiamo che l'intensità di corrente rimanga costante e supponiamo che in ogni istante si tolga nei diversi punti del circuito e delle saldature il calore che si sviluppa. In queste condizioni il sistema rimane costantemente identico, e, per qualunque intervallo di tempo durante il quale lo si considera, il ciclo è sempre chiuso. Dobbiamo quindi avere

$$\int \int \frac{dQ}{T} < 0$$

riferendosi una delle integrazioni al ciclo descritto da uno degli elementi del sistema, l'altro essendo esteso a tutti gli elementi del sistema.

Ma, poiché il ciclo è sempre chiuso per ogni intervallo di tempo, possiamo supporre questo intervallo infinitamente piccolo. Il ciclo di ogni elemento è esso stesso infinitamente piccolo e si deve considerare un solo integrale. La condizione è quindi

$$\int \frac{dQ}{T} < 0$$

285. La quantità di calore da togliere a un elemento del conduttore, durante l'intervallo di tempo dt considerato, affinché non si scaldi

$$AdRi^2dt$$

Di conseguenza, la parte dell'integrale precedente che si riferisce all'intero circuito è

$$-Ai^2dt \int \frac{dR}{T}$$

Alla saldatura M_1 la quantità di calore emessa è, se si ammette che la legge di Joule si applichi a un simile circuito,

$$-AE_1idt$$

essendo E_1 la forza elettromotrice a questa saldatura. All'altra saldatura la forza elettromotrice ha un valore diverso E_0 ; deve essere presa con un segno opposto a quello di E_1 , poiché i metalli A e B sono incontrati in un ordine inverso alla saldatura M_1 e alla saldatura M_0 quando si percorre tutto il circuito nello stesso verso. Il calore emesso a questa saldatura è quindi

$$+AE_0idt$$

Se indichiamo con T_1 e T_0 le temperature delle saldature M_1 e M_0 , i termini di $\int \frac{dQ}{T}$ corrispondenti sono

$$\frac{AE_1idt}{T_1} \quad e \quad \frac{-AE_0idt}{T_0}$$

Di conseguenza, la disequaglianza di Clausius diviene

$$-Ai^2dt \int \frac{dR}{T} + Aidt \left(\frac{E_1}{T_1} - \frac{E_0}{T_0} \right) < 0$$

286. Questa disequazione deve essere soddisfatta per ogni intensità di corrente, poiché non abbiamo fatto supposizioni sul valore della forza elettromotrice della macchina intercalata nel circuito e, di conseguenza, siamo liberi di far variare l'intensità modificando questa forza elettromotrice. Il primo membro della disequazione è nullo per $i = 0$, che corrisponde al suo valore massimo. Di conseguenza, la sua derivata rispetto ad i ,

$$-Aidt \int \frac{dR}{T} + Adt \left(\frac{E_1}{T_1} - \frac{E_0}{T_0} \right)$$

deve essere nulla quando $i = 0$. Si deve quindi avere

$$\frac{E_1}{T_1} = \frac{E_0}{T_0}$$

e, di conseguenza,

$$E_1 - E_0 = k(T_1 - T_0)$$

Da questa formula, la forza elettromotrice di una coppia termoelettrica deve essere proporzionale alla differenza di temperatura tra le saldature. Questa conclusione è in contraddizione con i fatti sperimentali, poiché questi mostrano che la forza elettromotrice cambia di segno per un certo valore della differenza di temperatura e che essa può essere rappresentata dalla funzione

$$a(T_1 - T_0) - \frac{b}{2}(T_1^2 - T_0^2)$$

La teoria elementare esposta deve quindi essere respinta.

287. Teoria di sir W. Thomson

Sir W. Thomson ammette che esista una forza elettromotrice al contatto delle due parti di uno stesso conduttore a temperature differenti; assimila quindi queste due parti a due conduttori di diversa natura, assimilazione che appare molto verosimile.

A causa di questa ipotesi un circuito chiuso omogeneo in cui tutti i punti non si trovano alla stessa temperatura è percorso da una corrente, e ogni elemento del circuito è sede di una forza elettromotrice. Questa forza elettromotrice dipende necessariamente dalla temperatura T dell'elemento e dalla differenza dT tra questa temperatura e quella dell'elemento vicino. Porremo quindi

$$E = \varphi(T) dT$$

Forze elettromotrici di questo tipo si producono nel circuito considerato in precedenza, poiché, a causa della conducibilità termica, la temperatura diminuisce uniformemente nei metalli A e B dopo la saldatura calda fino alla saldatura fredda. Tenendo conto di queste forze elettromotrici, sir W. Thomson ha stabilito una teoria delle pile termoelettriche le cui conclusioni sono conformi all'esperienza.

Ma, malgrado questa concordanza, la teoria di sir W. Thomson ha sollevato alcune obiezioni. In particolare di non tener conto del calore che passa dalla saldatura calda alla saldatura fredda per conducibilità termica. Tuttavia questa obiezione è priva di importanza, poiché mostreremo che è possibile presentare la teoria di sir W. Thomson senza prendere in considerazione tale critica.

288. Riprendiamo la coppia termoelettrica le cui saldature M_1 e M_0 si trovano alle temperature T_1 e T_0 e nel circuito dentro il quale è interposta una macchina di induzione. Supporremo ancora che l'intensità i della corrente rimanga costante e che si elimini calore mentre si libera, in ogni punto del sistema. Ammetteremo anche che si consideri il sistema solo durante un intervallo di tempo infinitamente piccolo dt . Avremo, in questo intervallo,

$$\int \frac{dQ}{T} < 0$$

In questo integrale dQ può indifferentemente rappresentare il calore fornito a ogni elemento del sistema sia dai soli corpi esterni, sia dai corpi esterni e dagli altri elementi del sistema. Adottiamo quest'ultima interpretazione e poniamo

$$dQ = dQ' + dQ''$$

riferendosi dQ' ai corpi esterni, dQ'' agli elementi del sistema.

La differenza di potenziale tra le estremità di un elemento del conduttore A è

$$idR - \varphi(T) dT$$

quando si tiene conto della forza elettromotrice dovuta alla variazione di temperatura. Se ammettiamo la legge di Joule, che, come vedremo, potrebbe anche non applicarsi ai circuiti eterogenei, il calore emesso in questo elemento dalla corrente durante il tempo dt è

$$Ai^2 dt dR - A idt \varphi(T) dT$$

Nello stesso tempo l'elemento riceve per conducibilità degli altri elementi del sistema una certa quantità di calore; poiché gli scambi di calore tra gli elementi possono avvenire solo per conducibilità, questa quantità è dQ'' . La quantità di calore ricevuta dall'elemento è pertanto

$$Ai^2 dt dR - A idt \varphi(T) dT + dQ''$$

e, poiché questo calore deve essere eliminato, il calore fornito dai corpi esterni al sistema all'elemento considerato è

$$dQ' = Ai^2 dt dR + A idt \varphi(T) dT - dQ''$$

Deduciamo da questa equazione;

$$dQ = dQ' + dQ'' = -Ai^2 dt dR + A idt \varphi(T) dT$$

l'espressione di dQ non subisce quindi variazioni, tenendo conto o meno della conducibilità termica.

Per un elemento del conduttore B abbiamo un'analoga espressione; è solo la funzione che esprime la forza elettromotrice dovuta alla variazione di temperatura che si trova mutata. Se indichiamo con $\psi(T)$ questa funzione, abbiamo

$$dQ = -Ai^2 dt dR + A idt \psi(T) dT$$

Alla saldatura M_1 avremo, come nella precedente teoria,

$$dQ = AE_1 idt$$

e alla saldatura M_0

$$dQ = -AE_0 idt$$

289. La disuguaglianza di Clausius diviene quindi

$$-Ai^2 dt \int \frac{dR}{T} + Aidt \int \frac{\varphi(T)}{T} dT + Aidt \int \frac{\psi(T)}{T} dT + Aidt \left(\frac{E_1}{T_1} - \frac{E_0}{T_0} \right) < 0$$

Il massimo del suo primo membro si ha per $i = 0$, la sua derivata rispetto a i è nulla per questo valore della variabile, e ciò fornisce la relazione

$$\frac{E_1}{T_1} - \frac{E_0}{T_0} + \int \frac{\varphi(T)}{T} dT + \int \frac{\psi(T)}{T} dT = 0$$

Ma, se lo sposta sul circuito nel verso CBM_0AM_1C , i limiti del primo integrale sono T_0 e T_1 , quelli del secondo T_1 e T_0 ; possiamo quindi scrivere la relazione precedente

$$\frac{E_1}{T_1} - \frac{E_0}{T_0} + \int \frac{\varphi(T) - \psi(T)}{T} dT = 0$$

D'altra parte, si può porre

$$\frac{E_1}{T_1} - \frac{E_0}{T_0} = \int_{T_0}^{T_1} \frac{d}{dT} \left(\frac{E}{T} \right) dT$$

indicando E la forza elettromotrice risultante dal contatto tra i metalli A e B quando questi si trovano alla temperatura T ; abbiamo quindi

$$\int_{T_0}^{T_1} \frac{d}{dT} \left(\frac{E}{T} \right) dT + \int_{T_0}^{T_1} \frac{\varphi(T) - \psi(T)}{T} dT = 0$$

o

$$\int_{T_0}^{T_1} \left[\frac{d}{dT} \left(\frac{E}{T} \right) + \frac{\varphi(T) - \psi(T)}{T} \right] dT = 0$$

Questa condizione dovendo essere soddisfatta per ogni limite dell'integrale, poiché T_0 e T_1 sono arbitrari, la quantità posta sotto il segno di integrazione deve essere nulla, cioè

$$\frac{d}{dT} \left(\frac{E}{T} \right) + \frac{\varphi(T) - \psi(T)}{T} = 0$$

290. Le funzioni φ e ψ sono incognite; l'ipotesi più semplice è supporre che esse siano proporzionali alla temperatura; poniamo quindi

$$\varphi(T) = \alpha T \quad e \quad \psi(T) = \beta T$$

Avremo allora

$$\frac{d}{dT} \left(\frac{E}{T} \right) = -(\alpha - \beta) = -b$$

e, di conseguenza,

$$E = -bT^2 + aT$$

La forza elettromotrice della coppia è la somma delle forze elettromotrici del contatto e di quelle derivanti dalla variazione di temperatura, cioè

$$E_1 - E_0 + \int_{T_0}^{T_1} \varphi(T) dT + \int_{T_0}^{T_1} \psi(T) dT$$

o

$$\int_{T_0}^{T_1} \left[\frac{d}{dT} \left(\frac{E}{T} \right) + \varphi(T) - \psi(T) \right] dT$$

Se introduciamo in questa espressione i valori precedenti di φ , ψ , E , otteniamo

$$\int_{T_0}^{T_1} (-2bT + a + bT) dT = a(T_1 - T_0) - \frac{b}{2}(T_1^2 - T_0^2)$$

l'espressione della forza elettromotrice di una coppia in funzione della temperatura è quindi della stessa forma di quella che risulta dall'esperienza.

Mettiamo $T_1 - T_0$ in fattori; abbiamo

$$(T_1 - T_0) \left(a - b \frac{T_1 + T_0}{2} \right)$$

Quando T_1 di poco superiore a T_0 , il secondo fattore differisce poco da

$$a - bT_0$$

se supponiamo questa quantità positiva, i due fattori sono positivi. Quando T_1 aumenta, il termine negativo del secondo fattore aumenta in valore assoluto, e per un certo valore di T_1 questo fattore è nullo; per un valore più grande, è negativo e di conseguenza di segno contrario al primo fattore che rimane sempre positivo. La forza elettromotrice cambia di conseguenza di segno annullandosi. La teoria di sir W. Thomson spiega pertanto l'esistenza del punto di inversione.

290. Modifiche alla teoria precedente

Riprendiamo le equazioni che fungono da punto di partenza della teoria esposta.

In primo luogo, abbiamo scritto che la differenza di potenziale tra due punti A di un circuito eterogeneo vale, dalla legge di Ohm,

$$V_1 - V_0 = Ri - \sum E$$

In seguito abbiamo ammesso, estendendo la legge di Joule ai circuiti eterogenei, che la quantità di calore liberata nella porzione considerata del circuito è

$$A(V_1 - V_0)idt$$

o, tenendo conto della relazione precedente,

$$ARi^2dt - Aidt \sum E$$

Da quest'ultima espressione abbiamo concluso che il calore liberato nel circuito è ARi^2dt quando il circuito è omogeneo, poiché allora $\sum E$ è nulla e che il calore emesso nel punto in cui si genera la forza elettromotrice E vale $-AEidt$.

Di queste due conclusioni la prima è verificata dall'esperienza, poiché si tratta della legge sperimentale di Joule; la seconda, al contrario, non potrebbe essere accettata senza un attento esame.

Infatti, dalla seconda conclusione, il calore emesso ad una saldatura quando è attraversata da una saldatura dovrebbe essere proporzionale alla forza elettromotrice di contatto. Ora questo calore emesso rappresenta l'effetto Peltier, e non si può dimostrare che questo effetto sia proporzionale alla forza elettromotrice di contatto. Infatti, in una corrente chiusa, questa forza di contatto è inaccessibile all'esperienza, che può determinare solo la *somma algebrica* di tutte le forze di contatto del circuito.

Il calore liberato in un elemento di un circuito la cui temperatura non è uniforme dovrebbe ugualmente essere proporzionale alla forza elettromotrice $\varphi(T) dT$ risultante dalla variazione di temperatura tra le due estremità dell'elemento. È realmente così? Non si sa dire, poiché, se l'effetto Thomson ha potuto essere messo in evidenza dall'esperienza, l'esperienza, come detto, non può determinare le forze elettromotrici che lo determinano, così come altre forze di contatto considerate singolarmente.

292. Riprendiamo pertanto questa teoria e mostriamo che questa nuova difficoltà non ne modifica le conclusioni.

Indichiamo con

$$E'_1, -E'_0, \quad \varphi'(T) dT, \quad \psi'(T) dT$$

le forze elettromotrici di contatto e le forze elettromotrici elementari risultanti dalla variazione di temperatura da un punto ad un altro; avremo, per la forza elettromotrice della coppia,

$$E'_1 - E'_0 + \int_{T_0}^{T_1} [\varphi'(T) - \psi'(T)] dT$$

Se indichiamo sempre con

$$-AE_1idt \quad +AE_0idt$$

le quantità di calore emesse alle saldature, e con

$$Aidt\varphi(T) dT \quad Aidt\psi(T) dT$$

le quantità emesse in un elemento del metallo A e un elemento del metallo B , tutto quanto detto alle sezioni 288 e 289 rimane corretto. Di conseguenza, ammettendo che φ e ψ siano proporzionali a T , avremo ancora

$$E_1 - E_0 + \int_{T_0}^{T_1} [\varphi(T) - \psi(T)] dT = a(T_1 - T_0) - \frac{b}{2}(T_1^2 - T_0^2)$$

Chiamiamo E_2 la forza elettromotrice della macchina di induzione inserita. Il lavoro prodotto allora è $E_2 idt$, e, di conseguenza, la somma delle quantità di calore emesse nel circuito deve essere equivalente a questo lavoro; abbiamo quindi

$$(16.2.1) \quad AE_1 idt - AE_0 idt - Ai^2 dt \int dR + Aidt \int_{T_0}^{T_1} [\varphi(T) - \psi(T)] dT = AE_2 idt$$

oppure

$$(16.2.2) \quad E_1 - E_0 + \int_{T_0}^{T_1} [\varphi(T) - \psi(T)] dT = Ri + E_2$$

Se partiamo da un punto del circuito e se ritorniamo in questo punto dopo aver descritto l'intero circuito, la differenza $V_1 - V_0$ tra il potenziale del punto di partenza e quello di arrivo è nullo; di conseguenza, la legge di Ohm dà

$$E_2 + Ri - \sum E = 0$$

o

$$(16.2.3) \quad E'_1 - E'_0 + \int_{T_0}^{T_1} [\varphi'(T) - \psi'(T)] dT = Ri$$

Queste due ultime uguaglianze ci mostrano che il primo membro dell'equazione 16.2.1 è uguale alla forza elettromotrice della pila. Giungiamo quindi allo stesso risultato del precedente.

Ma quale relazione vi è tra la forza elettromotrice E' in un punto e il quoziente E del calore liberato in questo punto da $Aidt$? Le precedenti considerazioni non ce lo possono dire; le equazioni 16.2.2 e 16.2.3 ci insegnano solo una cosa: in un circuito chiuso si ha

$$\sum E' = \sum E$$

Tra le numerose teorie proposte per trovare la relazione tra E e E' esporremo solo quella di Duhem. Vedremo che solleva ancora pesanti difficoltà e la discussione che faremo mostrerà gli aspetti dubbi.

16.3. Teoria di M. Duhem

293. Potenziale elettrostatico.

Dalle ricerche sperimentali di Coulomb risulta che due corpi elettrizzati le cui dimensioni sono molto piccole rispetto alla distanza r che li separa esercitano tra loro una forza

$$-\frac{dqdq'}{r^2}$$

dove dq e dq' rappresentano le cariche elettriche dei due corpi, ed essendo la misura di queste quantità effettuata per mezzo di una unità scelta in modo opportuno.

Per una variazione dr della distanza, il lavoro di questa forza è

$$\frac{dqdq'}{r^2} dr$$

o

$$-d \left(\frac{dqdq'}{r} \right)$$

Di conseguenza, il lavoro delle forze elettriche che si esercitano tra le diverse molecole di un sistema elettrico quanto esso subisce una trasformazione che fa variare di dr la distanza tra queste molecole è

$$-\int d \left(\frac{dqdq'}{r} \right)$$

essendo l'integrale esteso alle distinte combinazioni delle molecole prese a due a due. Si può ancora scrivere questo lavoro

$$-\frac{1}{2} \int d \left(\frac{dqdq'}{r} \right)$$

indicando dq e dq' le cariche di due molecole qualsiasi, ed essendo l'integrazione ora estesa a tutte le molecole del sistema.

Poniamo

$$W = \frac{1}{2} \int \frac{dqdq'}{r};$$

il lavoro delle forze elettriche per una trasformazione elementare del sistema vale allora

$$-dQ$$

Questa funzione W , così definita, è detta *energia elettrostatica* del sistema.

Essa può essere espressa in un'altra forma. Infatti, essendo il potenziale del sistema

$$V = \int \frac{dq}{r}$$

l'energia elettrostatica si può scrivere

$$W = \frac{1}{2} \int Vdq'$$

294. Sistemi formati da conduttori omogenei.

Consideriamo un sistema formato da conduttori elettrici omogenei. Se gli facciamo subire una trasformazione che modifica le cariche e le posizioni nello spazio dei conduttori, senza alterazione di forma, di volume, di stato fisico o chimico e di temperatura, e senza che si abbia scambio di elettricità tra due conduttori di diversa natura, la differenza $U - AW$ e l'entropia S del sistema rimangono costanti.

Per dimostrare questa proprietà, supponiamo dapprima che i conduttori del sistema cambino posizione nello spazio, conservando però la stessa distribuzione elettrica.

Se applichiamo a ciascun conduttore una forza uguale e contraria alla risultante delle forze elettriche alle quali è sottoposto, la velocità di questi corpi è costantemente nulla durante la trasformazione; di conseguenza, l'incremento della forza viva del sistema è nulla. Il principio di conservazione dell'energia darà quindi

$$dU = dQ + A\tau$$

Per le forze esterne applicate ai conduttori, essendo uguali e contrarie alle forze elettriche, il loro lavoro è uguale a quello di queste ultime cambiate di segno. Il lavoro τ fornito al sistema durante la trasformazione è quindi

$$+dW$$

di conseguenza,

$$dU = dQ + AdW$$

o

$$d(U - AW) = dQ$$

Ma, nelle condizioni in cui avviene, la trasformazione è reversibile; di conseguenza,

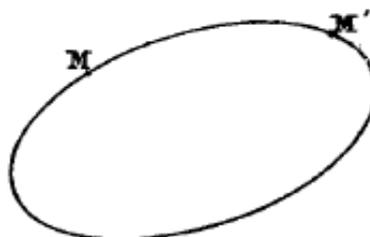
$$dS = \frac{dQ}{T}$$

Non vi è alcuna produzione o assorbimento di calore, poiché supponiamo che la distribuzione elettrica sui conduttori non cambia; dQ è quindi nullo. Le equazioni precedenti mostrano che allora $U - AW$ e S non variano.

295. Consideriamo uno dei conduttori del sistema, e mostriamo che le funzioni $U - AW$ e S conservano gli stessi valori quando la distribuzione elettrica di questo conduttore varia.

Prendiamo una molecola materiale m di questo conduttore che possiede una carica dq e che occupa il punto M (fig. 39).

Fig. 39.



Trasportiamo questa molecola con la sua carica in M' , e nello stesso tempo trasportiamo la molecola materiale che occupa il punto M' in M . Lasciamo poi la carica elettrica dq ritornare da M' a M per conducibilità. La forma, il volume, lo stato fisico o chimico del conduttore non sono alterati da questa trasformazione, poiché il conduttore è omogeneo e abbiamo solo permutato tra loro due molecole di materia; le funzioni U e S conservano quindi lo stesso valore. D'altra parte, la distribuzione elettrica è la stessa prima e dopo questa trasformazione; di conseguenza, l'energia elettrostatica, che dipende solo dalle posizioni delle masse elettriche, riassume il proprio valore. Le variazioni di $U - AW$ e di S sono quindi nulle. Questa conclusione rimarrà valida evidentemente qualora i punti M e M' appartengano, rispettivamente, a due conduttori della stessa natura.

Questa operazione si scompone in due fasi:

- (1) Trasporto delle molecole materiale M e M' ;
- (2) Trasporto dell'elettricità per conduzione.

La prima fase, come abbiamo visto, non modifica le funzioni $U - AW$ e S ; l'operazione totale non modifica del tutto; pertanto deve valere la stessa cosa della seconda fase.

Le variazioni della distribuzione elettrica per conduzione non alterano queste due funzioni.

Possiamo quindi modificare la distribuzione elettrica sui conduttori del sistema, far passare elettricità da un conduttore ad un altro dello stesso tipo, spostare questi conduttori senza modificare $U - AW$ e S . La proposizione enunciata rimane ancora dimostrata. Ne deriva immediatamente che queste funzioni non dipendono né dalle posizioni dei conduttori, né dalle distribuzioni elettriche; esse dipendono da grandezze che fissano lo stato fisico o chimico, la forma, ecc., di questi conduttori e delle cariche elettriche che possiedono. Cerchiamo il modo in cui esse dipendono da queste ultime quantità.

296. Espressioni di $U - AW$ e di S in funzione delle cariche.

Per semplificare, riduciamo il sistema a due conduttori A e B omogenei ma di natura diversa e le cui cariche sono q_1 e q_2 . Chiamiamo U, S e W i valori dell'energia interna, dell'entropia e dell'energia elettrostatica nello stato considerato, e U_1 e S_1 i valori delle prime due funzioni quando il sistema si trova allo stato neutro.

Aggiungiamo al sistema un certo numero $m + n$ di sfere uguali tra loro delle quali m sono dello stesso materiale del conduttore A , e n dello stesso materiale del conduttore B ; chiameremo s_1 l'entropia di una delle prime, e s_2 quella di una delle seconde quando sono allo stato neutro.

L'insieme del sistema considerato e di queste sfere supposte neutre forma un sistema la cui entropia

$$S' = S + ms_1 + ns_2$$

Facciamo passare la carica q del corpo A su q_1 delle sfere dello stesso materiale; questi corpi torneranno allo stato neutro e ognuna delle sfere possiederà una carica 1; sia s'_1 il valore dell'entropia di una di esse in queste condizioni. Facciamo passare anche la carica q_2 di B su q_2 delle sfere dello stesso materiale, e indichiamo con s'_2 l'entropia di una di queste sfere quando possiede una carica 1. Abbiamo allora un nuovo stato del sistema totale per il quale l'entropia è

$$S'_1 = S_1 + (m - q_1) s_1 + q_1 s'_1 + (n - q_2) s_2 + q_2 s'_2$$

Ma, per quanto detto nella precedente sezione, il passaggio di elettricità da un conduttore ad un altro dello stesso tipo non modifica l'entropia del sistema; di conseguenza, $S' = S'_1$, e ciò dà

$$S = S_1 + q_1 (s'_1 - s_1) + q_2 (s'_2 - s_2)$$

Ora $s'_1 - s_1$ dipende solo dalla natura e dallo stato fisico delle sfere e, di conseguenza, dal conduttore A ; possiamo pertanto porre

$$s'_1 - s_1 = \eta_1$$

Per gli stessi motivi porremo

$$s'_2 - s_2 = \eta_2$$

essendo η_1, η_2 coefficienti che non dipendono dalle cariche q_1 e q_2 . Avremo allora, per l'espressione dell'entropia del sistema dei conduttori A e B in funzione di queste cariche,

$$S = S_1 + \eta_1 q_1 + \eta_2 q_2$$

Per un sistema comprendente un maggior numero di conduttori avremo, in generale,

$$(16.3.1) \quad S = S_1 + \eta_1 q_1 + \eta_2 q_2 + \dots + \eta_n q_n$$

Abbiamo considerato solo l'entropia. Ma le stesse considerazioni si applicano evidentemente alla funzione $U - AW$; troveremo per questa funzione

$$(16.3.2) \quad U - AW = U_1 + \theta_1 q_1 + \theta_2 q_2 + \dots + \theta_n q_n$$

indicando U_1 l'energia interna del sistema allo stato neutro e $\theta_1, \theta_2, \dots, \theta_n$ coefficienti indipendenti dalle cariche.

297. Differenza di potenziale di contatto ed effetto Peltier.

Consideriamo due diversi conduttori, i cui metalli sono messi a contatto.

Nel filo che li unisce circolerà una corrente e questo filo sarà in generale sede di un fenomeno irreversibile, cioè la produzione di calore per effetto Joule. Ma, se la differenza di potenziale dei due conduttori è molto vicina a quella di equilibrio, l'intensità della corrente sarà infinitamente piccola e, poiché il calore di Joule è proporzionale al quadrato di questa intensità, essa sarà un infinitesimo del secondo ordine. Potremo allora trascurarla e i fenomeni diverranno reversibili. La variazione di entropia del sistema è pertanto, supponendo i due corpi alla stessa temperatura T ,

$$(16.3.3) \quad dS = \frac{dQ}{T}$$

La variazione di energia interna è

$$dU = dQ$$

poiché non viene fornito lavoro al sistema. Di conseguenza, abbiamo

$$(16.3.4) \quad dU = TdS$$

Chiamiamo dq la quantità di elettricità che passa dal primo al secondo conduttore; la carica di quest'ultimo diviene $q_2 + dq$ e quella del primo $q_1 - dq$. Di conseguenza, la variazione di entropia del sistema è, dalla formula 16.3.1,

$$(16.3.5) \quad dS = dq(\eta_2 - \eta_1)$$

e quella dell'energia interna, dalla formula 16.3.2,

$$dU = AdW + dq(\theta_2 - \theta_1)$$

Abbiamo quindi, in virtù dell'equazione 16.3.4,

$$AdW + dq(\theta_2 - \theta_1) = dq(\eta_2 - \eta_1)T$$

Ma, se chiamiamo V_1 e V_2 i potenziali dei due conduttori, la variazione di dW è

$$dW = (V_1 - V_2) dq$$

Sostituendo dW con questi valori nella precedente equazione, troviamo, per l'espressione della differenza di potenziale di contatto,

$$(16.3.6) \quad V_1 - V_2 = \frac{1}{A} [(\eta_2 - \eta_1)T + \theta_1 - \theta_2]$$

Il calore assorbito dal sistema è dato dalla relazione 16.3.3; sostituendovi dS con il suo valore 16.3.5, si ha

$$dQ = (\eta_2 - \eta_1) T dq$$

Il calore liberato, cioè l'effetto Peltier, è quindi proporzionale a

$$(16.3.7) \quad -(\eta_2 - \eta_1) T$$

298. È ora possibile trovare quale relazione esiste tra i coefficienti dell'effetto Peltier e la differenza di potenziale di contatto.

Mostriamo dapprima che esiste una relazione tra i coefficienti θ e η .

Scaldiamo i conduttori in modo tale che le temperature dei loro punti siano costantemente uguale tra loro ed effettuiamo questo riscaldamento in modo che la trasformazione sia reversibile; avremo ancora

$$dU = TdS$$

o, poiché la temperatura è la sola quantità variabile

$$\frac{dU}{dT} = T \frac{dS}{dT}$$

Sostituiamo in questa equazione le derivate parziali di U e S con i valori ricavati dalle espressioni 16.3.1 e 16.3.2; otteniamo

$$\frac{dU_1}{dT} + q_1 \frac{d\theta_1}{dT} + q_2 \frac{d\theta_2}{dT} = T \frac{dS_1}{dT} + T q_1 \frac{d\eta_1}{dT} + T q_2 \frac{d\eta_2}{dT}$$

Questa uguaglianza dovendo essere soddisfatta per ogni carica, e si dovrà avere

$$\frac{dU_1}{dT} = T \frac{dS_1}{dT}$$

e inoltre

$$(16.3.8) \quad \frac{d\theta}{dT} = T \frac{d\eta}{dT}$$

dove θ , η rappresentano, in generale, le funzioni relative ad uno stesso materiale.

Serviamoci di questa relazione per trovare ciò che cerchiamo tra $V_1 - V_2$ e il coefficiente dell'effetto Peltier. Abbiamo, derivando rispetto a T i due membri dell'equazione 16.3.6,

$$A \frac{d(V_1 - V_2)}{dT} = \eta_2 - \eta_1 + T \frac{d(\eta_2 - \eta_1)}{dT} - \frac{d(\theta_2 - \theta_1)}{dT}$$

o, a causa della relazione 16.3.8,

$$A \frac{d(V_1 - V_2)}{dT} = \eta_2 - \eta_1$$

Se portiamo questo valore di $\eta_2 - \eta_1$ nell'espressione 16.3.7, troviamo che il coefficiente dell'effetto Peltier è proporzionale a

$$-AT \frac{d(V_1 - V_2)}{dT}$$

La variazione della differenza $V_1 - V_2$ con la temperatura è in genere più piccola di $V_1 - V_2$ e ciò comporta che l'effetto Peltier è più debole del calore equivalente alla variazione dell'energia elettrostatica. Sembra quindi che siamo giunti a determinare la reale forza elettromotrice di contatto, che, nel caso di una corrente chiusa, non può essere misurata né tanto meno definita. Sembra di essere tornati alla difficoltà che accompagna correnti aperte come quelle che scaricano un condensatore.

Per stabilire questo risultato abbiamo dovuto fare alcune ipotesi. Ma richiamerò l'attenzione su una di esse sulla, si vedrà poi, si potrebbero avanzare dubbi. Abbiamo supposto che non vi altro calore liberato se non quello dovuto all'effetto Peltier, al contatto tra i due conduttori (oltre il calore di Joule che, nel caso reale, può essere trascurato come infinitesimo del secondo ordine).

Ma, se si adottano le idee di Maxwell, vi sono solo correnti chiuse e le correnti dette *aperte* (quelle di cui ci occupiamo) si chiudono in realtà attraverso il dielettrico. Con questo modo di vedere la superficie di separazione del conduttore e del dielettrico è attraversata da una corrente. Essa è inoltre origine di una differenza di potenziale, come visto nella sezione 302. Ci si può quindi chiedere se essa non possa essere pure sede di un effetto Peltier.

Ritornero in seguito su questa questione; supponiamo per ora che questo effetto Peltier particolare sia nullo e ammettiamo di conseguenza la teoria di M. Duhem.

299. Affinché il calore liberato dall'effetto Peltier sia equivalente alla variazione dell'energia elettrostatica, cioè proporzionale alla forza elettromotrice di contatto, basterà, dalle relazioni 16.3.6 e 16.3.7, che

$$\theta_1 = \theta_2$$

Non vi è alcuna ragione evidente perché questa uguaglianza sia soddisfatta, poiché θ_1 e θ_2 si riferiscono a materiali diversi. D'altra parte essa condurrebbe a conseguenze in contraddizione con l'esperienza.

Infatti, avremmo

$$\frac{d\theta_1}{dT} = \frac{d\theta_2}{dT}$$

e, di conseguenza, a causa della 16.3.8,

$$\frac{d\eta_1}{dT} = \frac{d\eta_2}{dT}$$

La differenza $\eta_2 - \eta_1$ sarà allora indipendente dalla temperatura, e, di conseguenza, la forza elettromotrice di contatto, che si riduce a

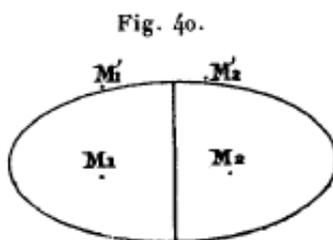
$$V_1 - V_2 = \frac{1}{A} (\eta_2 - \eta_1) T$$

sarà proporzionale alla temperatura; così sarà pure per l'effetto Peltier. L'esperienza ha dimostrato che non è così.

La vecchia ipotesi della proporzionalità dell'effetto Peltier con la differenza di potenziale di contatto deve quindi essere assolutamente scartata.

300. Differenza di potenziale effettiva e differenza di potenziale apparente di due corpi a contatto.

La differenza di potenziale $V_1 - V_2$ espressa dalla 16.3.6 è quella di due punti M_1 e M_2 (fig. 40) appartenenti rispettivamente a uno e all'altro dei conduttori a contatto.



Maxwell ha fatto notare che questa differenza di potenziale poteva non avere lo stesso valore di quella tra i due punti M_1' e M_2' posti nell'aria ad una distanza infinitamente piccola dai conduttori. Ignoriamo infatti se esista una differenza tra il potenziale di un conduttore e quello dei punti dell'aria circostante; l'esistenza di questa differenza sembrerebbe anche probabile da ciò che avviene nella zona di contatto tra i due conduttori in equilibrio. Vi è quindi modo di distinguere tra la differenza di potenziale dei punti M_1 e M_2 e quella tra i punti M_1' e M_2' ; la prima è la *differenza di potenziale di contatto reale*, la seconda è la *differenza di potenziale apparente*.

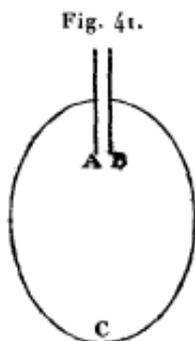
La differenza di potenziale reale interviene nei fenomeni termoelettrici; la differenza apparente, nei fenomeni di attrazione delle piastre di un condensatore quando sono formate da metalli diversi e sono collegate da un filo metallico. Infatti, la brusca differenza di potenziale di contatto tra due corpi richiede l'esistenza di un doppio strato di dielettrico. Di conseguenza, l'attrazione delle piastre del condensatore risulta non solo dall'attrazione degli strati semplici di caratteristiche contrarie che le ricoprono, ma anche dei due doppi strati provenienti dal contatto dell'aria; essa dipende quindi dalla differenza di potenziale apparente.

Se la legge di Volta si applicasse ad una serie di corpi formati dall'aria e dai conduttori, le due estremità di questa catena dovrebbe trovarsi allo stesso potenziale; i punti M_1' e M_2' potendo essere considerati come le estremità di questa catena, la differenza di potenziale apparente sarebbe nulla. L'esperienza prova che essa non è nulla.

301. Effetto Thomson e forza elettromotrice corrispondente

Discutiamo ora le conseguenze della teoria di M. Duhem e delle ipotesi sulle quali si basa, e in particolare di quella di cui ho parlato un poco più a lungo al termine della sezione 298.

Vediamo dapprima quali difficoltà si incontrano quando si cerca di calcolare con la teoria di Duhem le funzioni $\varphi(T)$ e $\varphi'(T)$ considerate alla sezione 292. Ecco infatti il ragionamento che si è tentato di fare.



Prendiamo un condensatore le cui armature A e B (fig. 41), dello stesso metallo, sono a diverse temperature e collegate da un conduttore C dello stesso materiale. Supponiamo che si sia stabilito l'equilibrio, e siano allora q_1 e q_2 le rispettive cariche delle armature. Se una causa infinitamente piccola fa passare una quantità dq di elettricità da A a B , il fenomeno è reversibile, poiché se l'intensità della corrente è infinitamente piccola possiamo trascurare il suo quadrato e di conseguenza il calore di Joule, e si ha

$$dS = \int \frac{dQ}{T}$$

essendo dQ il calore assorbito da un elemento del sistema ed essendo l'integrazione estesa a tutti questi elementi. Di conseguenza,

$$\frac{dQ}{T} = Adq \int_{T_1}^{T_2} \frac{\varphi(T)}{T} dT$$

indicando T_1 e T_2 le temperature delle armature. D'altra parte, l'equazione 16.3.1 ci dà

$$dS = (\eta_2 - \eta_1) dq$$

di conseguenza, abbiamo

$$\eta_2 - \eta_1 = A \int_{T_1}^{T_2} \frac{\varphi(T)}{T} dT$$

Questa equazione dovendo essere soddisfatta per ogni temperatura T_1 e T_2 , deve valere

$$(16.3.9) \quad \frac{d\eta}{dT} = A \frac{\varphi(T)}{T}$$

relazione che dà l'espressione di $\varphi(T)$.

La trasformazione considerata avviene senza assorbire lavoro, e si ha

$$dU = dQ$$

o, dalla uguaglianza 16.3.2,

$$AdW + (\theta_2 - \theta_1) dq = A \int_{T_1}^{T_2} \varphi(T) dT$$

o ancora, sostituendo dW con il suo valore $dq \int_{T_1}^{T_2} \varphi(T) dT$,

$$A \int_{T_1}^{T_2} \varphi'(T) dT + \theta_2 - \theta_1 = A \int_{T_1}^{T_2} \varphi(T) dT$$

Questa uguaglianza, dovendo ancora essere soddisfatta per ogni temperature T_1 e T_2 , ci consente di dedurre

$$A\varphi'(T) + \frac{d\theta}{dT} = A\varphi(T)$$

da cui otteniamo, tenendo conto dell'equazione 16.3.9

$$A\varphi'(T) = T \frac{d\eta}{dT} - \frac{d\theta}{dT}$$

Ma, dalla relazione 16.3.8, il secondo membro di quest'ultima uguaglianza è uguale a zero; di conseguenza,

$$\varphi'(T) = 0$$

302. Così, da questo ragionamento, la forza elettromotrice elementare corrispondente all'effetto Thomson sarà nullo; ne risulterà che la differenza di potenziale delle armature è nulla.

Ora M. Pellat ha constatato che, se le armature di un condensatore sono formate da uno stesso metallo a diverse temperature, questo condensatore si carica quando si collegano metallicamente le armature. Esiste quindi una differenza di potenziale. È vero che nelle esperienze di M. Pellat è la differenza di potenziale apparente che interviene. Si potrebbe quindi avere che la differenza di potenziale reale tra il metallo freddo e il metallo caldo sia nulla. Tuttavia, è assai poco probabile.

Si può dire analogamente (ma non sarebbe difficile rispondere a questa obiezione) che la teoria di M. Duhem non si può applicare al fenomeno Thomson, e, di conseguenza, le conseguenze derivanti da questa applicazione possono non essere vere.

Infatti, nella determinazione delle formule 16.3.1 e 16.2.2, abbiamo ammesso che lo stato di ogni conduttore del sistema è completamente determinato da un certo numero di variabili tra le quali si trova la temperatura. La temperatura di ognuno dei conduttori deve quindi essere uniforme, condizione che non è soddisfatta dal filo di comunicazione C nel sistema precedentemente considerato. Inoltre, per giungere alla relazione 16.3.8, abbiamo supposto che i conduttori sono alla stessa temperatura, nuova condizione che non è realizzata nel caso in questione.

303. Avremmo quindi la scelta tra tre interpretazioni:

- (1) Ammettere che l'effetto Thomson non è nullo, come prova una esperienza diretta, ma che la forza elettromotrice che, secondo Thomson, che lo genera è nulla; che di conseguenza, nell'esperienza di Pellat, la differenza di potenziale *reale* tra i due piatti è nulla e che la differenza di potenziale *apparente* è al contrario diversa da zero;
- (2) Supporre che la teoria di M. Duhem è applicabile solo al caso in cui tutti i conduttori sono alla stessa temperatura;
- (3) Ammettere che vi è un effetto Peltier al contatto tra un conduttore e un dielettrico.

Ma, presentando il nostro ragionamento sotto una forma un poco diversa, vediamo che le prime due interpretazioni devono essere respinte.

16.4. Alcune Note

304. Fenomeno Peltier al contatto di un conduttore e un dielettrico.

Per mostrarlo abbandoniamo la teoria di M. Duhem e consideriamo il condensatore le cui armature A e B (fig. 41) dello stesso metallo sono a diverse temperature T_1 e T_2 .

Lasciamo l'armatura A alla stessa temperatura T_1 e facciamo variare quella di B di dT_2 ; nello stesso tempo facciamo variare la distanza fra le armature. Durante un intervallo di tempo dt , una quantità dq di elettricità passerà da una armatura all'altra liberando nel filo una certa quantità di calore; una parte è dovuta all'effetto Thomson, l'altra all'effetto Joule. Il calore corrispondente all'effetto Thomson essendo proporzionale all'intensità $i = \frac{dq}{dt}$ della corrente e quella che corrisponde all'effetto Joule al quadrato di questa quantità, quest'ultima può essere trascurata rispetto alla prima se dq è infinitamente piccola. Questa condizione si realizza quando lo spostamento delle armature e il riscaldamento di B sono eccessivamente lenti. Supporremo che sia così. Allora il ciclo è reversibile.

305. La quantità di calore prodotta in un elemento del conduttore C dall'effetto Thomson essendo

$$-Adq\varphi(T) dT$$

ciò che deve fornire l'esterno per mantenere questo elemento alla stessa temperatura è

$$Adq\varphi(T) dT$$

Per il conduttore C intero, si avrà

$$\int \frac{dQ}{T} = Adq \int_{T_1}^{T_2} \frac{\varphi(T)}{T} dT$$

o

$$\int \frac{dQ}{T} = A\eta dq$$

ponendo

$$\eta = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\varphi(T)}{T} dT$$

Per innalzare di dT_2 la temperatura dell'armatura B bisogna fornirle una quantità di calore CdT_2 , essendo C la sua capacità calorifica. Si ha quindi, per la trasformazione elementare considerata,

$$(16.4.1) \quad \int \frac{dQ}{T} = A\eta dq + \frac{C}{T_2} dT^2$$

Il primo membro di questa equazione è un differenziale esatto, poiché la trasformazione è reversibile; di conseguenza, si deve avere

$$(16.4.2) \quad A \frac{d\eta}{dT_2} = \frac{1}{T_2} \frac{dC}{dq}$$

Se ora consideriamo la somma delle quantità di calore cedute al sistema, abbiamo

$$\int dQ = Adq \int_{T_1}^{T_2} \varphi(T) dT + CdT$$

o

$$(16.4.3) \quad \int dQ = A\theta dq + CdT_2$$

se si pone

$$\theta = \int_{T_1}^{T_2} \varphi(T) dT$$

Mostriamo che esso è un differenziale esatto.

Pertanto bisogna dimostrare che

$$(16.4.4) \quad A \frac{d\theta}{dT_2} = \frac{dC}{dq}$$

Dalle equazioni che definiscono θ e η , si ha

$$\frac{d\theta}{dT_2} = \varphi(T_2)$$

e

$$\frac{d\eta}{dT_2} = \frac{1}{T_2} \varphi(T_2)$$

Ne risulta

$$\frac{d\theta}{dT_2} = T_2 \frac{d\eta}{dT_2}$$

e l'uguaglianza 16.4.4 da verificare diviene

$$(16.4.5) \quad AT_2 \frac{d\eta}{dT_2} = \frac{dC}{dQ}$$

essa è evidentemente soddisfatta, in base all'uguaglianza 16.4.2.

306. Così la quantità di calore assorbita in una trasformazione elementare è un differenziale esatto; ne deriva che, se si compiere al sistema un ciclo chiuso, non vi è calore assorbito. Dal principio di equivalenza, non si può avere, per un tale ciclo, del lavoro prodotto. Di conseguenza, contrariamente alle esperienze di M. Pellat, l'attrazione delle armature sarà nulla.

Infatti, facciamo descrivere al sistema il seguente ciclo:

- (1) Rimanendo uguale a T_2 la temperatura di B , avviciniamo le due armature; se vi è attrazione tra i due piatti, come prova l'esperienza di M. Pellat, si produce un lavoro positivo;
- (2) Rimanendo costante la distanza tra le due armature, facciamo variare la temperatura di B da T_2 a T_1 ; le armature non si spostano, non si avrà produzione di lavoro;
- (3) Rimanendo la temperatura di B uguale a T_1 , allontaniamo le due armature in modo da riportare alla loro distanza iniziale; trovandosi le due armature alla stessa temperatura, non si avrà attrazione e di conseguenza alcun lavoro;
- (4) Rimanendo uguale la distanza tra le due armature, riportiamo la temperatura di B da T_1 a T_2 . Non vi sarà ancora nessun lavoro.

Il lavoro totale prodotto sarà quindi positivo, di modo che dQ non potrà essere un differenziale esatto.

Il calcolo e l'esperienza danno quindi risultati contraddittori.

Ma, scrivendo le equazioni 16.4.1 e 16.4.3, abbiamo ammesso che non ci fossero altre cause di assorbimento di calore all'infuori dell'effetto Thomson e della variazione di temperatura di B . Supponiamo ora che alla superficie di contatto tra l'aria e le armature, B per esempio, si produca un effetto Peltier e chiamiamo $-A\lambda dq$ il calore emesso da questo effetto in una trasformazione elementare.

Abbiamo allora

$$\int \frac{dQ}{T} = A \left(\eta + \frac{\lambda}{T_2} \right) dq + \frac{C}{T_2} dT_2$$

e

$$\int dQ = A(\theta + \lambda) dq + C dT_2$$

Essendo la prima quantità un differenziale esatto, si ha

$$(16.4.6) \quad \frac{1}{T_2} \frac{dC}{dq} = A \frac{d\eta}{dT_2} + \frac{A}{T_2} \frac{d\lambda}{dT_2} - \frac{A\lambda}{T_2^2}$$

Affinché anche il secondo termine sia un differenziale esatto basterà che

$$\frac{dC}{dq} = A \frac{d\theta}{dT_2} + A \frac{d\lambda}{dT_2}$$

o, a causa della 16.4.5,

$$\frac{dC}{dq} = AT_2 \frac{d\eta}{dT_2} + A \frac{d\lambda}{dT_2}$$

Questa condizione non può essere soddisfatta nello stesso tempo della 16.4.6 a meno che λ sia nullo, cioè se non vi è il fenomeno Peltier. Siccome il calore fornito non potrà essere un differenziale esatto, un fenomeno di questo tipo si deve dunque produrre. Poiché non vi sono ragioni per cui produca sulla superficie di B piuttosto che su quella di A , deve esistere su entrambe queste superfici.

307. Supponiamo che T_1 vari nello stesso tempo di T_2 . Siano C_1 e C_2 le capacità calorifiche del piatto A e del piatto B , λ_1 e λ_2 i coefficienti del nostro nuovo effetto Peltier alla superficie di A e quella di B ; si avrà

$$\int \frac{dQ}{T} = A \left(\eta + \frac{\lambda_2}{T_2} - \frac{\lambda_1}{T_1} \right) dq + \frac{C_1}{T_1} dT_1 + \frac{C_2}{T_2} dT_2$$

e

$$\int dQ = A(\theta + \lambda_2 - \lambda_1) dq + C_1 dT_1 + C_2 dT_2$$

Siano α l'attrazione dei due piatti e δ la loro distanza; il lavoro esterno τ è uguale a

$$\tau = \alpha \left(\frac{d\delta}{dq} dq + \frac{d\delta}{dT_1} dT_1 + \frac{d\delta}{dT_2} dT_2 \right)$$

In base ai due principi della Termodinamica,

$$\int \frac{dQ}{T} \quad e \quad \int dQ - A\tau$$

devono essere differenziali esatti. Se ne deduce

$$\frac{\lambda_2}{T_2} = \frac{d\alpha}{dT_2} \frac{d\delta}{dq} - \frac{d\alpha}{dq} \frac{d\delta}{dT_2} \quad \frac{\lambda_1}{T_1} = \frac{d\alpha}{dq} \frac{d\delta}{dT_1} - \frac{d\alpha}{dT_1} \frac{d\delta}{dq}$$

Ma questo ragionamento presuppone che non vi sia alcun altro effetto calorifico all'infuori del nostro nuovo fenomeno Peltier, e le pagine precedenti ci hanno insegnato a prestare attenzione a simili ipotesi.

Comunque sia, la teoria di M. Duhem sembra dover essere abbandonata. Riprendiamo infatti il ragionamento del paragrafo 297. Dovremo considerare tre effetti Peltier, il primo alla superficie di separazione tra i due conduttori, le altre due alla superficie libera di ciascuno dei due conduttori. Otterremo allora una relazione tra questi tre effetti e la forza elettromotrice di contatto, e potremo calcolare il primo di questi tre effetti in funzione di questa forza.

Se, al contrario, si rifiutasse di ammettere l'esistenza del fenomeno Peltier al contatto tra un conduttore e un dielettrico, non si potrebbe rendere conto dell'esperienza di M. Pellat.

Possiamo riassumere la questione nel modo seguente:

Al termine della sezione 292, abbiamo trovato la relazione

$$\sum E' = \sum E$$

ma dovemmo riconoscere che la considerazione di correnti chiuse non basta a calcolare E' in funzione di E .

M. Duhem ha cercato di aggirare la difficoltà considerando circuiti aperti; ma, se si assumono le idee di Maxwell, *non vi sono circuiti aperti*, di modo che l'artificio di M. Duhem diviene illusorio.

Non si ha alcun modo di misurare E' ; e così la nozione di questa differenza di potenziale vera E' , non essendo accessibile ad alcuna esperienza, può essere vista come priva di senso, a meno che la si voglia intendere come una definizione arbitraria, cioè ponendo *per convenzione*

$$E' = E$$

come si fa spesso, ponendo sempre *per convenzione*,

$$E' = T \frac{dE}{dT}$$

come ha fatto M. Duhem; o definendo E' , sempre per convenzione, servendosi di considerazioni assunte dai fenomeni elettrocapillari.

308. Rendimento termico dei motori elettrici.

Impieghiamo una pila elettrostatica per far muovere un motore elettrico. Quando la forza contro elettromotrice del motore è uguale alla forza elettromotrice della pila, l'intensità di corrente è infinitamente piccola e il calore liberato per effetto Joule è del secondo ordine. Lo si può quindi trascurare e tutto il calore trasformato nelle pila in energia voltaica si ritrova interamente in lavoro prodotto. Il calore trasformato in energia voltaica è, secondo Helmholtz, uguale al calore non compensato L'' della reazione; il calore prodotto è L ; il rendimento termico del sistema è pertanto

$$\frac{L''}{L}$$

Nella maggior parte dei casi, questo rapporto è vicino a $\frac{4}{5}$. Il rendimento di un motore elettrico è quindi molto maggiore di quello delle macchine termiche. È vero che il rapporto precedente da il valore massimo del rendimento di un motore elettrico, poiché si suppone che l'intensità di corrente sia molto piccola, e ciò avrebbe come effetto la produzione di un lavoro infinitamente piccolo in un tempo finito. Praticamente, l'intensità di corrente deve essere finita e bisogna togliere al calore voltaico il calore risultante dall'effetto Joule. Tuttavia, il rendimento rimane ancora molto superiore a quello delle macchine a vapore. L'impiego dei motori elettrici presenterebbe quindi un vantaggio deciso rispetto a quello di queste macchine se il prezzo di costo del calore chimico di una reazione non fosse maggiore di quello del calore prodotto dalla combustione del carbone.

RIDUZIONE DEI PRINCIPI DELLA TERMODINAMICA AI PRINCIPI GENERALI DELLA MECCANICA

309. Teorie diverse.

La riduzione del principio di equivalenza ai principi fondamentali della Meccanica non incontra difficoltà: l'ipotesi delle forze molecolari è sufficiente, come abbiamo visto, a dedurre il principio di conservazione dell'energia e, di conseguenza, quello dell'equivalenza delle equazioni generali del moto.

È così anche per il secondo principio della Termodinamica. Clausius ha, per primo, tentato di ricondurlo ai principi della Meccanica, ma senza riuscirvi in modo soddisfacente.

Helmholtz, nella sua Memoria sul *Principio di minima azione*, ha sviluppato una teoria molto più precisa di quella di Clausius; tuttavia esso non può rendere conto dei fenomeni irreversibili.

310. Fondamenti della teoria di Helmholtz.

Consideriamo un sistema di punti materiali, liberi o sottoposti a vincoli, la cui condizione definita dai parametri $q_1, q_2, q_3, \dots, q_n$. Indichiamo con q'_1, q'_2, \dots, q'_n le derivate di questi parametri rispetto al tempo, e con T la semi forza viva del sistema. Infine sia

$$Q_1 \delta q_1 + Q_2 \delta q_2 + \dots + Q_n \delta q_n$$

l'espressione del lavoro delle forze alle quali il sistema è sottoposto in uno spostamento virtuale. Avremo in ogni istante, per ognuno dei parametri,

$$\frac{d}{dt} \frac{dT}{dq'_i} - \frac{dT}{dq_i} = Q_i$$

è l'equazione di Lagrange relativa al parametro q_i .

Nella sua Memoria, Helmholtz cambia queste notazioni abituali. La lettera T viene mantenuta per indicare la temperatura assoluta: la semi forza viva è indicata con L . I parametri sono chiamati p_a, p_b, \dots , e le loro derivate rispetto al tempo con q_a, q_b, \dots .

Il lavoro virtuale delle forze interne al sistema è distinto da quello delle forze esterne. Helmholtz suppone che le forze interne ammettono una funzione delle forze, o energia potenziale, Φ ; allora il lavoro di queste forze per una variazione δp_a di uno dei parametri è

$$-\frac{d\Phi}{dp_a} \delta p_a$$

Quanto al lavoro delle forze esterne risultanti da questa variazione, è indicato da

$$-P_a \delta p_a$$

Con queste nuove notazioni l'equazione di Lagrange relativa al parametro p_a è

$$(17.0.7) \quad \frac{d}{dt} \frac{dL}{dq'_a} - \frac{dL}{dp_a} = -\frac{d\Phi}{dp_a} - P_a$$

311. L'energia potenziale Φ dipende solo dalla posizione del sistema; è quindi una funzione dei parametri p , ma non delle loro derivate q .

Al contrario, l'energia cinetica L dipende a sua volta dalle p e dalle q ; essa è omogenea e del secondo grado rispetto a queste ultime grandezze. Infatti, L che è uguale a $\sum mv^2$ è di grado -2 rispetto al tempo; se quindi si raddoppia l'unità di tempo, il valore di L si trova quadruplicato. Ora p_a non varia in seguito a questi cambiamenti di unità, mentre q_a raddoppia; è quindi necessario che ogni termine di L contenga le q al secondo grado.

A causa di questa proprietà della funzione L , abbiamo

$$(17.0.8) \quad 2L = \sum q_a \frac{dL}{dq_a}$$

312. Poniamo

$$(17.0.9) \quad H = \Phi - L$$

e

$$(17.0.10) \quad U = \Phi + L$$

U è allora l'energia totale del sistema.

Derivando la prima di queste equazioni rispetto a p_a , otteniamo

$$\frac{dH}{dp_a} = \frac{d\Phi}{dp_a} - \frac{dL}{dp_a}$$

la derivazione rispetto a q_a dà

$$\frac{dH}{dq_a} = -\frac{dL}{dq_a}$$

poiché Φ non dipende dalle q . Da queste uguaglianze ricaviamo le derivate di L rispetto a p_a e q_a , sostituiamo poi i valori trovati nell'equazione 17.0.7; abbiamo

$$(17.0.11) \quad -\frac{d}{dt} \frac{dH}{dq_a} + \frac{dH}{dp_a} = -P_a$$

Poniamo ora

$$(17.0.12) \quad -\frac{dH}{dq_a} = \frac{dL}{dq_a} = s_a$$

s_a e le quantità s_b, \dots , definite dalle analoghe equazioni, sono funzioni delle p e delle q . Possiamo quindi considerare U come una funzione delle p e delle s , restando H sempre visto come una funzione delle p e delle q . Le uguaglianze 17.0.9 e 17.0.10 ci danno, per questa funzione U ,

$$U = H + 2L$$

o, dalle relazioni 17.0.8 e 17.0.12,

$$U = H + \sum q_a s_a$$

Da questa nuova uguaglianza risulta, prendendo il differenziale totale dei due membri,

$$\sum \frac{dU}{dp} dp + \sum \frac{dU}{ds} ds = \sum \frac{dH}{dp} dp + \sum \frac{dH}{dq} dq + \sum sdq + \sum qds$$

Ma, dalle 17.0.12,

$$\sum \frac{dH}{dq} dq = -\sum sdq$$

di conseguenza, l'uguaglianza precedente si riduce a

$$\sum \frac{dU}{dp} dp + \sum \frac{dU}{ds} ds = \sum \frac{dH}{dp} dp + \sum qds$$

Deduciamo da ciò

$$(17.0.13) \quad \frac{dU}{dp_a} = \frac{dH}{dp_a}$$

e

$$(17.0.14) \quad \frac{dU}{ds_a} = q_a$$

313. L'espressione del principio di conservazione dell'energia si deduce immediatamente dalle relazioni 17.0.13 e 17.0.14. Queste relazioni ci danno

$$\begin{aligned} \frac{dU}{dp_a} &= -\frac{ds_a}{dt} - P_a \\ \frac{dU}{ds_a} &= q_a = \frac{dp_a}{dt} \end{aligned}$$

Di conseguenza,

$$dU = \sum \frac{dU}{dp} dp + \sum \frac{dU}{ds} ds = -\sum P dp - \sum \frac{ds}{dt} dp + \sum \frac{dp}{dt} ds$$

o

$$dU = -\sum P_a dp_a$$

La variazione dell'energia totale del sistema è quindi uguale al lavoro delle forze esterne al sistema: è proprio l'enunciato del principio di conservazione dell'energia.

314. Ipotesi sulla natura dei parametri.

Helmholtz ammette che i parametri che definiscono lo stato del sistema possono dividersi in due gruppi in base al modo in cui variano con il tempo; in un caso variano lentamente, nell'altro variano assai rapidamente. Indicheremo i primi parametri con p_a , i secondi con p_b .

Questa ipotesi sembra alquanto naturale. Così i moti molecolari dovuti al riscaldamento di un corpo hanno velocità enormemente maggiori di quelle che possiamo comunicare all'insieme del corpo. I parametri che definiscono le posizioni relative delle molecole variano quindi rapidamente; al contrario, quelli che fissano la posizione del corpo nello spazio sono a variazione lenta.

315. Helmholtz fa poi un'altra ipotesi che potrebbe sembrare più difficile da accettare. Ammette che la funzione Φ non dipende dai parametri p_b e che nella funzione L questi parametri entrino solo con le loro derivate q_b .

Si possono mostrare alcuni esempi ricavati dalla Meccanica elementare dove questa ipotesi è verificata.

Consideriamo una puleggia mobile attorno al proprio asse. La posizione della puleggia può essere definita dall'angolo p_b che un piano fisso nello spazio forma con un piano passante per un punto della puleggia e per l'asse della stessa; p_b è quindi uno dei parametri del sistema. La semi forza viva di questo sistema è uguale al prodotto del momento di inerzia della puleggia per il quadrato della velocità angolare; il momento di inerzia dipende solo da p_b ; la velocità angolare è $q_b = \frac{dp_b}{dt}$; di conseguenza, la semi forza viva dipende solo da q_b e non dal parametro p_b . D'altra parte, il centro di gravità della puleggia essendo sull'asse di rotazione, fa sì che l'energia non vari; esso è quindi indipendente da p_b .

Prendiamo un altro esempio. Consideriamo un canale circolare percorso da un liquido e supponiamo stabilito il regime permanente. Si può definire la posizione del sistema mediante l'angolo p_b formato da un diametro del canale, fisso nello spazio, e un diametro passante per una delle molecole del liquido. Ma né l'energia potenziale, né l'energia cinetica dipendono da questo parametro, poiché queste grandezze rimangono costanti. Infatti, essendo stabilito il regime permanente, una molecola è immediatamente sostituita da un'altra dopo che la prima si è spostata; inoltre, il lavoro delle forze interne è nullo e di conseguenza l'energia potenziale conserva lo stesso valore.

Risulta da questi esempi che l'ipotesi di Helmholtz è esatta nel caso di corpo ruotante attorno ad un asse; essa sembra quindi applicabile ai moti turbolenti delle molecole. Si può ancora applicare al caso in cui le molecole dei corpi si spostano rettilineamente da una parte all'altra di un punto fisso? È quanto esamineremo in seguito.

316. Ammettiamo l'ipotesi di Helmholtz e continuiamo l'esposizione della sua teoria.

Poiché Φ ed L sono supposti indipendenti dai parametri p_b , anche H lo sarà. Avremo quindi, dall'equazione 17.0.11,

$$(17.0.15) \quad -\frac{d}{dt} \frac{dH}{dq_b} = -P_b$$

o, dalla definizione delle funzioni s ,

$$\frac{ds_b}{dt} = -P_b$$

Il lavoro esterno corrispondente al parametro considerato è $-P_b dp_b$, per una variazione dp_m di questo parametro. Espresso in funzione dell'intervallo di tempo dt , questa variazione è $\frac{dp_b}{dt} dt$ o $q_b dt$. Di conseguenza, il lavoro esterno si può scrivere $-P_b q_b dt$. Helmholtz pone

$$dQ_b = -P_b q_b dt$$

Se, in questa equazione, sostituiamo P_b con il valore determinato dall'equazione precedente, si ha

$$(17.0.16) \quad dQ_b = q_b \frac{ds_b}{dt} = q_b ds_b$$

Tale è l'equazione relativa ai parametri varianti molto rapidamente.

Occupiamoci dei parametri che variano lentamente e mostriamo che per questi la derivata $\frac{d}{dt} \frac{dH}{dq_b}$ può essere trascurata.

Dall'uguaglianza 17.0.12, abbiamo

$$\frac{dH}{dq_a} = -\frac{dL}{dq_a}$$

L è una funzione omogenea e di secondo grado rispetto a q_a e q_b ; $\frac{dH}{dq_a}$ è quindi formata da termini della forma $Aq_a' q_a''$ e $Bq_a' q_b$. Di conseguenza, la derivata di questa quantità rispetto al tempo $\frac{d}{dt} \frac{dH}{dq_a}$ contiene solo termini della forma

$$Aq_a'' \frac{dq_a'}{dt} \quad Bq_b \frac{dq_a'}{dt} \quad Bq_a' \frac{dq_b}{dt}$$

Ma, poiché i parametri p_a variano molto lentamente, q_a' e q_a'' sono molto piccoli e le derivate di queste quantità rispetto a t sono pure molto piccole; possiamo quindi trascurare i termini dei primi due tipi, poiché essi contengono il prodotto di due quantità molto piccole. Possiamo anche trascurare i termini della terza forma, ma ad una condizione: che si supponga molto piccola la derivata $\frac{dq_b}{dt}$ della quantità finita q_b . (Così, se, per fissare le idee, ritorniamo alla puleggia che ci è servita prima come esempio, ciò richiede di supporre che la velocità angolare di questa puleggia sia molto grande, ma praticamente costante). Essendo ammessa questa ipotesi, tutti i termini di $\frac{d}{dt} \frac{dH}{dq_a}$ saranno trascurabili.

Abbiamo allora, per l'equazione relativa ai parametri p_a ,

$$(17.0.17) \quad \frac{dH}{dp_a} = -P_a$$

ottenuta trascurando il primo termine dell'equazione 17.0.11.

317. Sistemi monociclici.

Helmholtz assegna il nome di *sistemi monociclici* a quelli per i quali il numero di parametri a variazione rapida indipendenti si riduce a 1; nel caso in cui il numero di questi parametri sia maggiore di 1, il sistema è *policiclico*.

In tutti i sistemi monociclici, si ha $\frac{dQ}{L}$ = differenziale esatto.

Per dimostrare questa proprietà, consideriamo dapprima un sistema monociclico la cui situazione è definita da un solo parametro a variazione rapida che possiamo, senza ambiguità, indicare con p .

Nella relazione 17.0.8,

$$2L = \sum q_a \frac{dL}{dq_a}$$

q_a indica la derivata di un parametro qualsiasi, variante rapidamente o lentamente. Ma, per questi ultimi, q_a molto piccolo e i termini che gli corrispondono possono essere trascurati; rimane solo nel secondo membro il termine corrispondente al parametro p ; di conseguenza,

$$(17.0.18) \quad 2L = q \frac{dL}{dq} = qs$$

Dalla relazione 17.0.16, si ha per dQ

$$dQ = qds$$

Di conseguenza,

$$(17.0.19) \quad \frac{dQ}{L} = \frac{2qds}{qs} = 2d \log s$$

il quoziente considerato è quindi pure un differenziale esatto.

318. Sistemi incompleti.

Helmholtz divide i sistemi policiclici o monociclici in due classi: i *sistemi completi* o i *sistemi incompleti*. Questi ultimi sono quelli per i quali il lavoro $-P_a dp_a$ corrispondente ad una variazione diversa da zero di uno dei parametri p_a è uguale a zero.

Per questi sistemi, si avrà, dall'equazione 17.0.17, un'altra equazione

$$(17.0.20) \quad \frac{dH}{dp_a} = 0$$

che ha parametri p_a che soddisfano alla proprietà precedente. Indicheremo con p_a questi parametri. La funzione H non dipende dai parametri a variazione rapida p_b secondo l'ipotesi di Helmholtz, e le derivate q_a possono essere trascurate, e le equazioni analoghe alla 17.0.20 si possono considerare come relazioni tra i parametri p_c , i parametri p_a e le derivate q_b . Poiché esse sono nelle stesso numero dei parametri p_c , ce ne potremo servire per esprimere questi parametri in funzione di p_a di q_b . Questi parametri non sono quindi necessari per definire la situazione del sistema; i parametri p_a (deduzione fatta da quelli che indicheremo con p_c) e bastano perciò i parametri p_b .

Le equazioni saranno cambiate, quando si prenderanno solo come variabili indipendenti i parametri p_a e p_b ? Chiamiamo H' l'espressione di H , in queste condizioni; H' dipende da p_a e q_b ; H dipende da p_a , da p_c e q_b . Siccome H' e H indicano una sola e stessa funzione espressa con diverse variabili, avremo

$$H' = H$$

Prendiamo ora le derivate di queste funzioni rispetto a p_a ; abbiamo

$$\frac{dH'}{dp_a} = \frac{dH}{dp_a} + \sum \frac{dH}{dp_c} \frac{dp_c}{dp_a}$$

Ora, dalla relazione 17.0.20,

$$\frac{dH}{dp_c} = 0$$

di conseguenza,

$$\frac{dH'}{dp_a} = \frac{dH}{dp_a}$$

Le equazioni di Lagrange relative ai parametri a variazione lenta conservano pertanto la stessa forma: la forma data dalla 17.0.17.

Prendiamo la derivata rispetto a q_b ; abbiamo

$$\frac{dH'}{dp_b} = \frac{dH}{dq_b} + \sum \frac{dH}{dp_c} \frac{dp_c}{dq_b}$$

e, di conseguenza, per gli stessi motivi precedenti,

$$\frac{dH'}{dq_b} = \frac{dH}{dq_b}$$

Da questa uguaglianza e dalle 17.0.12 risulta immediatamente che la funzione s_b rimane la stessa, sia che i parametri p_c entrino esplicitamente nel numero di quelli che definiscono la situazione del sistema, sia che non ne facciano parte. Di conseguenza, in un caso come nell'altro, le equazioni di Lagrange relative ai parametri a variazione rapida sono della forma 17.0.16:

$$dQ_b = q_b ds_b$$

Rimanendo la stessa la forma delle equazione, è evidente che nel caso di un sistema monociclico il fattore $\frac{1}{L}$ sarà un fattore integrante di dQ .

319. I sistemi incompleti differiscono quindi poco dai sistemi completi. Tuttavia è una proprietà importante che li distingue.

L'energia cinetica L è in generale una funzione omogenea di secondo grado di q_b e q_a ; essa dipende inoltre dai parametri a variazione lenta. Abbiamo visto che nei sistemi incompleti una parte di questi parametri, i parametri p_c , sono funzioni dei q_b e p_a . Di conseguenza, se sostituiamo in L i p_c con le loro espressioni in funzione dei q_b , L cesserà di essere di secondo grado rispetto alla q_b ; essa potrà quindi essere di un grado dispari rispetto a queste derivate e, di conseguenza, di un grado dispari rispetto al tempo. Vedremo presto l'importanza di questo aspetto.

L'esempio più semplice che si possa citare è quello di una puleggia sul cui asse è montato un regolatore a forza centrifuga. Quando la velocità della puleggia aumenta, le sfere del regolatore si divaricano e il momento di inerzia del sistema cresce.

La forza viva non è quindi proporzionale al quadrato della velocità angolare, poiché è uguale al prodotto di questo quadrato per il momento di inerzia variabile con questa velocità.

320. Applicazione ai fenomeni calorifici.

Ammettiamo con Helmholtz che i parametri p_b si riferiscano ai moti molecolari dovuti al calore e i parametri p_a ai moti visibili del sistema.

A causa di questa distinzione tra questi diversi parametri, l'equazione

$$dU = - \sum p_a dp_a$$

della sezione 313 diviene

$$dU = - \sum p_a dp_a - \sum p_b dp_b$$

o

$$dU = - \sum p_a dp_a + \sum dQ_b$$

Così, secondo questa relazione, la variazione dell'energia interna è uguale alla somma comprensiva di segno dei lavori esterni $\sum p_a dp_a$ dei moti visibili e dei lavori esterni $-\sum dQ_b$ delle forze molecolari. Confrontiamo questa espressione di dU con quella che ci è fornita dal principio di equivalenza: la variazione dell'energia interna, espressa in unità meccaniche, è la somma del lavoro e del calore dQ , espressa con le stesse unità, che sono forniti al sistema. Si vede che i due enunciati divergono identici se si ammette che

$$dQ = \sum dQ_b$$

cioè se si ammette che il lavoro esterno delle forze molecolari cambiato di segno è equivalente al calore fornito al corpo durante la trasformazione. Il principio di equivalenza si riconduce quindi ai principi generali della Meccanica, se si considerano i corpi composti da molecole che agiscono una sull'altra. Lo sapevamo già.

321. Consideriamo ora un sistema monociclico. Sappiamo che in questo caso

$$(17.0.21) \quad \frac{dQ_b}{L} = \text{differenziale esatto}$$

Ma dQ_b non è altro che il calore espresso un unità meccaniche fornito al sistema, poiché per un sistema monociclico $\sum dQ_b$ si riduce a dQ_b . Basta quindi, per rendersi conto del principio di Carnot, supporre che la temperatura del sistema è proporzionale all'energia cinetica L . Come d'altronde i termini di questa energia che contengono q_a sono trascurabili, questa energia si può confondere con l'energia cinetica molecolare.

È possibile ammettere che la temperatura assoluta di un sistema è proporzionale all'energia cinetica molecolare? La teoria cinetica dei gas mostra che non è così per questi corpi. La teoria di Helmholtz, come vedremo, ci obbligherà ad ammettere che non è lo stesso per tutti gli altri corpi.

Poniamo, secondo il principio di Carnot considerato come sperimentalmente dimostrato,

$$(17.0.22) \quad \frac{dQ}{T} = dS$$

essendo S qui il prodotto dell'entropia per l'equivalente meccanico del calore. Poiché $dQ = dQ_b$, dS e il differenziale 17.0.21 si annullano contemporaneamente. Quest'ultimo è quindi una funzione di S ; poniamo

$$\frac{Q_b}{L} = \varphi(S)$$

Ne ricaviamo

$$\frac{dQ_b}{L} = \varphi'(S) dS = \varphi'(S) \frac{dQ}{T}$$

e, di conseguenza,

$$L = T\theta(S)$$

Per determinare θ consideriamo due sistemi per i quali le quantità L e S avranno rispettivamente come valori L_1 e S_1 , L_2 e S_2 .

Supporremo che i due sistemi siano alla stessa temperatura T . Ciò è necessario poiché vogliamo considerare per ora solo i fenomeni reversibili.

Avremo allora

$$L_1 = T\theta_1(S_1) \quad L_2 = T\theta_2(S_2)$$

I valori di queste quantità per l'insieme dei due sistemi saranno $L_1 + L_2$ e $S_1 + S_2$. Avremo quindi

$$L_1 + L_2 = T\theta_3(S_1 + S_2)$$

e, di conseguenza,

$$\theta_1(S_1) + \theta_2(S_2) = L_1 = \theta_3(S_1 + S_2)$$

Deriviamo rispetto a S_1 i due membri di questa uguaglianza; otteniamo

$$\theta_1'(S_1) = L_1 = \theta_3'(S_1 + S_2)$$

e, derivando di nuovo rispetto a S_2 ,

$$0 = L_1 = \theta_3''(S_1 + S_2)$$

Ne deduciamo per il valore di $\theta_3(S_1 + S_2)$

$$\theta_3(S_1 + S_2) = a + b(S_1 + S_2)$$

e di conseguenza,

$$\theta_1(S_1) = a' + bS_1 \quad \theta_2(S_2) = a'' + bS_2$$

Le tre funzioni lineari $\theta_1, \theta_2, \theta_3$ differiscono quindi solo per il termine costante a, a' o a'' , ma il coefficiente b è lo stesso per tutti.

Avremo quindi, indicando con a e b due costanti, la prima dipendente dalla natura del corpo, mentre la seconda è la stessa per tutti i corpi,

$$L = T(a + bS)$$

Ma abbiamo visto che il coefficiente b deve avere lo stesso valore per qualunque corpo considerato. Di conseguenza, b è nullo per tutti i corpi poiché lo è per i gas. La temperatura assoluta è quindi sempre proporzionale all'energia cinetica molecolare.

322. La teoria di Helmholtz si applica ai moti vibratorii.

Come abbiamo fatto notare, l'ipotesi di Helmholtz (318) è giustificata solo nel caso di moti turbolenti. Ora i movimenti molecolari sembrano essere moti oscillatori rispetto ad un punto fisso. Il quoziente $\frac{dQ}{T}$ è ancora un differenziale esatto per questo genere di moti? Mostriamo che questa proprietà sussiste nel caso di sistemi monociclici, anche quando si abbandona l'ipotesi della sezione 315.

Se abbandoniamo tale ipotesi, l'energia potenziale Φ è una funzione del parametro a variazione rapida p che possiamo scrivere

$$(17.0.23) \quad \Phi = \frac{Ap^2}{2} + C$$

essendo A e C funzioni di p_a . Infatti, scrivere questa uguaglianza porta a trascurare nello sviluppo di Φ , rispetto alle potenze crescenti di p , i termini di un grado superiore al secondo e a sopprimere il termine di primo grado. I coefficienti dei termini di un grado superiore al secondo sono necessariamente molto piccoli, e possiamo trascurarli. D'altra parte, è sempre possibile prendere il parametro p , in modo tale che sia nullo quando la molecola si trova al centro dell'oscillazione; in queste condizioni, Φ è di grado pari rispetto a p , e, di conseguenza, il termine di primo grado è nullo.

L'energia cinetica L è omogenea e di secondo grado rispetto a q e alle q_a ; possiamo quindi porre

$$(17.0.24) \quad L = \frac{Bq^2}{2}$$

dove B indica una funzione delle p_a , se supponiamo sempre molto piccole le q_a .

323. Cerchiamo l'equazione di Lagrange relativa al parametro p . Abbiamo, da una delle equazioni 17.0.12,

$$s = \frac{dL}{dq} = Bq$$

e di conseguenza, per l'equazione cercata,

$$\frac{dBq}{dt} + \frac{dH}{dp} = -P$$

Ma,

$$H = \Phi - L$$

e, di conseguenza,

$$\frac{dH}{dp} = \frac{d\Phi}{dp} - \frac{dL}{dp} = Ap$$

e l'equazione precedente si può scrivere

$$(17.0.25) \quad \frac{dBq}{dt} + Ap = -P$$

Se supponiamo stazionario il moto oscillatorio, P è nullo e A e B rimangono costanti; di conseguenza, questa equazione diviene

$$B \frac{dq}{dt} + Ap = 0$$

o

$$B \frac{d^2p}{dt^2} + Ap = 0$$

Se poniamo

$$A = n^2 B$$

una soluzione di questa equazione è

$$p = h \sin(nt + \omega)$$

ne otteniamo per derivazione

$$q = hn \cos(nt + \omega)$$

e, portando questo valore di q nel secondo membro della 17.0.24,

$$L = \frac{Bh^2 n^2 \cos^2(nt + \omega)}{2}$$

Quando si considera il sistema per un tempo sufficientemente lungo rispetto al periodo di vibrazione, si utilizza il valore medio di questa quantità; dobbiamo quindi prendere come denominatore del rapporto $\frac{dQ}{L}$ l'espressione

$$(17.0.26) \quad L = \frac{B^2 h^2 n^2}{4} = \frac{Ah^2}{4}$$

324. Supponiamo ora che i parametri a variazione lenta cambino il loro valore; in altre parole supponiamo che il moto vibratorio non sia stazionario, allora P non è nullo. Calcoliamo il lavoro

$$\delta Q = - \int P dq$$

fornito dall'esterno e relativo al parametro a variazione rapida per un tempo δt , molto piccolo in senso assoluto, ma tuttavia molto grande rispetto al periodo di oscillazione.

Abbiamo quindi, dall'equazione 17.0.25,

$$\delta Q = \int \frac{dB}{dt} q dp + \int B \frac{dq}{dt} dp + \int A p dq$$

Il primo di questi integrali si calcola facilmente. La funzione B dipende solo dai parametri a variazione lenta, la sua derivata rispetto a t è piccola e varia lentamente; possiamo quindi considerarla come costante e l'integrale da calcolare diviene

$$\frac{dB}{dt} \int q dp = \frac{dB}{dt} \int q^2 dt$$

Essendo l'integrale calcolato per un tempo molto piccolo δt , l'integrale precedente può essere sostituito dal prodotto di δt per il valore medio $\frac{h^2 n^2}{2}$ di q^2 ; abbiamo quindi

$$\int \frac{dB}{dt} q dp = \frac{dB}{dt} \delta t \frac{h^2 n^2}{2} = h^2 n^2 \delta B,$$

dove δB indica la variazione di B rispetto al tempo δt .

Per ottenere gli altri due integrali sviluppiamo A e B rispetto alle potenze crescenti di t ; abbiamo, supponendo per un istante di aver preso come origine del tempo l'inizio dell'intervallo δt ,

$$\begin{aligned} A &= A + \frac{dA}{dt} t + \frac{d^2 A}{dt^2} t^2 + \dots \\ B &= B + \frac{dB}{dt} t + \frac{d^2 B}{dt^2} t^2 + \dots \end{aligned}$$

Ma l'intervallo di tempo δt durante il quale si considera il sistema è piccolo, ed è inutile tenere conto dei termini di secondo grado in t e di grado superiore; inoltre, possiamo considerare $\frac{dA}{dt}$ e $\frac{dB}{dt}$ come costanti durante questo intervallo; ne segue quindi, per gli integrali da calcolare,

$$\begin{aligned} \int B \frac{dq}{dt} dp &= \int B q dq = \int q dq + \frac{dB}{dt} \int t q dq \\ \int A p dp &= A \int p dp + \frac{dA}{dt} \int t p dp \end{aligned}$$

325. Possiamo scegliere l'intervallo di tempo δt in modo che p sia nullo all'inizio e al termine di questo intervallo; per questi due istanti q è allora uguale a nh . In queste condizioni,

$$B \int q dq = B \delta \frac{n^2 h^2}{2}$$

e

$$A \int p dp = 0$$

Gli altri due integrali si possono scrivere, integrando per parti,

$$\begin{aligned} \frac{dB}{dt} \int t q dq &= \frac{dB}{dt} \left(\frac{t q^2}{2} - \int \frac{q^2}{2} dt \right) \\ \frac{dA}{dt} \int t p dp &= \frac{dA}{dt} \left(t p^2 - \int \frac{p^2}{2} dt \right) \end{aligned}$$

e si vede facilmente che valgono, il primo

$$\frac{dB}{dt} \left(\delta t \frac{n^2 h^2}{2} - \delta t \frac{n^2 h^2}{4} \right) = \delta B \frac{n^2 h^2}{4}$$

il secondo,

$$\frac{dA}{dt} \left(0 - \delta t \frac{h^2}{4} \right) = -\delta A \frac{h^2}{4}$$

Di conseguenza, sostituendo in δQ gli integrali con il loro valore, otteniamo

$$\delta Q = \delta B \frac{n^2 h^2}{2} + B \delta \frac{n^2 h^2}{2} + \delta B \frac{n^2 h^2}{4} + \delta A \frac{h^2}{4}$$

o

$$\delta Q = 3\delta B \frac{n^2 h^2}{4} + B\delta \frac{n^2 h^2}{2} - \delta A \frac{h^2}{4}$$

Dividiamo queste equazioni per L i cui valori sono dati dalle 17.0.26; abbiamo

$$\frac{\delta Q}{L} = 3 \frac{\delta B}{B} + 2 \frac{\delta n^2 h^2}{n^2 h^2} - \frac{\delta A}{A}$$

Essendo ognuno dei termini del secondo membro la derivata di un logaritmo, la loro somma è la derivata del logaritmo del prodotto; è quindi un differenziale esatto. Il teorema di Clausius si trova, di conseguenza, pure ben dimostrato nel caso di uno stato vibratorio delle molecole così come nel caso di uno stato turbolento.

326. Fenomeni irreversibili.

Ritorniamo alla teoria di Helmholtz. Sembra che essa non possa rendere conto dei fenomeni irreversibili.

Consideriamo la funzione H . Lo sappiamo, è una funzione dei p e dei q ; queste ultime quantità vi entrano al secondo grado poiché $H = \Phi - L$ e Φ non dipende dalle q , mentre L contiene queste quantità al secondo grado. Quando si cambia il segno del tempo, cioè di fa ritornare il sistema al suo stato iniziale, le p non cambiano di segno, ma le derivate $q = \frac{dp}{dt}$ lo cambiano. Ma, poiché queste quantità figurano al secondo grado in H , questa ultima funzione conserva lo stesso valore. Ora le equazioni che definiscono in ogni istante lo stato del sistema possono mettersi sotto la forma 17.0.11:

$$-\frac{d}{dt} \frac{dH}{dq_a} + \frac{dH}{dp_a} = -P_a$$

Il suo primo termine non cambia valore quando dt diviene negativo, poiché dq_a cambia nello stesso tempo del segno e si vede che H conserva lo stesso valore; quanto agli altri termini, non cambiano più valore. Queste equazioni rimangono quindi le stesse per qualunque segno di dt ; di conseguenza, il sistema, quando ritorna verso il suo stato iniziale, ripassa esattamente per gli stati assunti partendo dallo stato iniziale; le trasformazioni sono quindi reversibili.

327. Ma abbiamo visto che, nel caso dei sistemi incompleti, L si può esprimere tramite una funzione di terzo grado delle q . Di conseguenza L , in queste condizioni, cambia valore con il segno di dt . I fenomeni irreversibili potrebbero pertanto avere luogo con i sistemi incompleti; è ciò che ammette Helmholtz.

Ma l'illustre fisico è ricorso anche ad un'altra interpretazione, pressoché analoga.

Supponiamo che, per alcuni dei parametri a variazione rapida p_b , le quantità P_b siano nulle. Indicheremo questi parametri con la notazione p_e . Si ha allora

$$ds_e = \frac{dQ_e}{q_e} = -P_e dt = 0$$

Le s_e sono pertanto costanti che chiamo s_e^0 . Le relazioni

$$s_e = s_e^0$$

mi permetteranno di eliminare le quantità q_e e di conservare come variabili indipendenti solo le p_a e le q_b (q_e non comprese).

Indichiamo allora con la notazione d le derivate parziali calcolate con il sistema delle variabili precedenti p_a, q_b, q_e e con la notazione δ le derivate parziali calcolate con le nuove variabili p_a e q_b .

Poniamo inoltre

$$H' = H + \sum s_e^0 q_e$$

si avrà

$$\begin{aligned} \frac{\partial H}{\partial p_a} &= \frac{dH}{dp_a} + \sum \frac{dH}{dq_c} \frac{\partial q_e}{\partial p_a} = \frac{dH}{dp_a} - \sum s_e \frac{\partial q_c}{\partial p_a} = \frac{dH}{dp_a} - \sum s_e^0 \frac{\partial q_e}{\partial p_a} \\ \frac{\partial H'}{\partial p_a} &= \frac{dH}{dp_a} + \sum \frac{dH}{dq_c} \frac{\partial q_e}{\partial p_a} \end{aligned}$$

da cui

$$\frac{\partial H'}{\partial p_a} = \frac{dH}{dp_a}$$

Analogamente avremo

$$\frac{\partial H}{\partial q_b} = \frac{dH}{dq_b} - \sum s_e \frac{\partial q_e}{\partial q_b}$$

e

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial H}{\partial q_b} = \frac{d}{dt} \frac{dH}{dq_b} - \sum s_e \frac{d}{dt} \frac{\partial q_e}{\partial q_b} - \sum \frac{ds_e}{dt} \frac{\partial q_e}{\partial q_b}$$

e, poiché

$$s_e = s_e^0 \quad \frac{ds_e}{dt} = 0$$

si ha

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial H'}{\partial q_b} = \frac{d}{dt} \frac{\partial H}{\partial q_b} + \sum s_e^0 \frac{d}{dt} \frac{\partial q_e}{\partial q_b}$$

pertanto

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial H'}{\partial q_b} = \frac{d}{dt} \frac{dH}{dq_b}$$

Le nostre equazioni diventano pertanto

$$\frac{\partial H'}{\partial p_a} = -P_a \quad d \frac{\partial H'}{\partial q_b} = -q_b dq_b$$

Esse conservano quindi la stessa forma. Se il numero dei parametri a variazione rapida diversi dai p_e si riduce a 1, il sistema è monociclico; ma il fattore integrante non è più $\frac{1}{L}$, ma $\frac{1}{q_b s_b}$.

Le relazioni $s_e = s_e^0$ non sono omogenee rispetto alle q , poiché il primo membro è di primo grado e il secondo di grado 0.

Ne risulta che dopo l'eliminazione delle q_e , L non sarà più omogeneo di secondo grado rispetto alle q e H potrà contenere termini di grado dispari rispetto a queste quantità.

Le equazioni cessano quindi di essere reversibili, cioè di rimanere invariabili quando si inverte il segno del tempo.

Helmholtz ha designato con *movimenti nascosti* quelli che corrispondono ai parametri p_b per i quali P_b è nullo, e l'irreversibilità dei fenomeni deve allora essere attribuita all'esistenza di moti nascosti nel sistema. L'esempio più semplice di un tale sistema è il pendolo di Foucault; in questo caso, il moto nascosto è quello della Terra; è questo movimento che impedisce al pendolo di ritornare nel moto inverso per le posizioni occupate in precedenza e distrugge la reversibilità del fenomeno.

328. Questa spiegazione dei fenomeni irreversibili può apparire soddisfacente. A mio avviso essa non può rendere conto di tutti i fenomeni termodinamici. Mostriamolo.

Consideriamo un sistema sottratto a tutte le azioni esterne. In questo caso le P_a sono nulle e abbiamo per le equazioni relative a un parametro

$$(17.0.27) \quad \frac{ds}{dt} + \frac{dH}{dp} = 0$$

$$s = - \frac{dH}{dq}$$

sopprimendo gli indici.

Dalle relazioni 17.0.8, 17.0.9 e 17.0.10, abbiamo per l'energia del sistema

$$U = H + \sum q \frac{dL}{dq}$$

o, tenendo conto della 17.0.12,

$$U = H + \sum qs$$

Consideriamo U come funzione di p e di s ; otteniamo per le derivate parziali di questa funzione

$$\frac{dU}{dp} = \frac{dH}{dp}$$

$$\frac{dU}{ds} = q$$

o, dall'equazione 17.0.27 e dal significato di q ,

$$(17.0.28) \quad \frac{dU}{dp} = - \frac{ds}{dt} \quad \frac{dU}{ds} = \frac{dp}{dt}$$

Essendo il sistema isolato, la sua entropia non può diminuire; di conseguenza $\frac{ds}{dt}$ deve essere positivo all'aumentare di t .

Possiamo considerare S come una funzione delle s e delle p . Allora abbiamo

$$\frac{dS}{dt} = \sum \left(\frac{dS}{ds} \frac{ds}{dt} + \frac{dS}{dp} \frac{dp}{dt} \right)$$

o, sostituendo $\frac{ds}{dt}$ e $\frac{dp}{dt}$ con i loro valori tratti dalle equazioni 17.0.28,

$$\frac{dS}{dt} = \sum \left(\frac{dS}{dp} \frac{dU}{ds} - \frac{dS}{ds} \frac{dU}{dp} \right)$$

Di conseguenza, la condizione alla quale deve soddisfare il sistema è

$$(17.0.29) \quad \sum \left(\frac{dS}{dp} \frac{dU}{ds} - \frac{dS}{ds} \frac{dU}{dp} \right) > 0$$

e questa disuguaglianza deve essere soddisfatta per tutti valori delle p e delle s .

Vedremo che non lo sarà sempre.

329. È in effetti possibile immaginare un sistema per il quale S passa per un massimo. Poiché S non può diminuire, questa quantità rimane costante quando essa raggiunto il suo valore massimo, valore per il quale il sistema è in equilibrio. Possiamo supporre che questo stato corrisponda a valori nulli di s e di p , allora, se queste variabili avessero valori diversi da zero, s' e p' , basterebbe porre

$$s = s' + s'' \quad p = p' + p''$$

e di prendere s'' e p'' come nuove variabili affinché nella condizione di equilibrio le variabili siano nulle. Possiamo pure supporre che, per questo stato, U e S sono nulli, poiché queste funzioni contengono una costante arbitraria.

Sviluppiamo S rispetto alle potenze crescenti delle variabili.

Il primo termine di questo sviluppo è nullo in base all'ipotesi precedente; l'insieme dei termini di primo grado in s e p è pure nullo poiché S passa per un massimo quando $s = p = 0$; per quest'ultimo motivo, l'insieme dei termini di secondo grado è negativo. Di conseguenza, se trascuriamo i termini di grado superiore al secondo, S è una forma quadratica negativa di s e di t ; possiamo quindi scomporre in quadrati i cui coefficienti sono tutti negativi.

Sviluppiamo anche la funzione U ; il termine costante dello sviluppo è nullo. È così pure per l'insieme dei termini di primo grado; infatti, poiché vi è equilibrio del sistema,

$$\frac{ds}{dt} = 0 \quad e \quad \frac{dp}{dt} = 0$$

e, dalle equazioni 17.0.28,

$$\frac{dU}{dp} = 0 \quad \frac{dU}{ds} = 0$$

Trascurando i termini dello sviluppo di grado superiore al secondo, U si riduce quindi a una forma quadratica di s e p .

330. Essendo le funzioni S e U quadratiche, le loro derivate parziali rispetto alle variabili sono di primo grado e, di conseguenza, il primo membro della disequazione 17.0.29 è una funzione quadratica. Affinché questa disequaglianza sia sempre verificata, bisogna che questa funzione quadratica possa mettersi sotto forma di una somma di quadrati i cui coefficienti sono positivi. Allora può annullarsi solo per $s = p = 0$.

Consideriamo ora la funzione $-\frac{U}{S}$. Essa è omogenea e di grado zero rispetto a p e s . Si può dunque, senza cambiare il valore di questa funzione, moltiplicare s e p per uno stesso fattore qualunque. Approfittiamone per rendere queste variabili sempre più piccole di una data quantità, cioè finite. Allora U e S rimangono finite per qualunque valore assegnato alle variabili e $-\frac{U}{S}$ non può divenire infinito se non per S nullo. Ma essendo S una funzione quadratica negativa non può annullarsi; $-\frac{U}{S}$ non può quindi divenire infinito e deve presentare un massimo che indicheremo con λ per un sistema di valori delle s e delle p diversi da $s = p = 0$.

Per questi valori delle variabili corrispondenti a questi massimo, si ha

$$\frac{\frac{dU}{ds}}{\frac{dS}{ds}} = \frac{U}{s} = -\lambda$$

di conseguenza,

$$\frac{dU}{dS} = -\lambda \frac{dS}{ds}$$

Analogamente si ha

$$\frac{dU}{dp} = -\lambda \frac{dS}{dp}$$

Se introduciamo questi valori di $\frac{dU}{ds}$ e $\frac{dU}{dp}$ al primo membro della disuguaglianza 17.0.29, questa si annulla. La funzione quadratica che le è uguale può quindi annullarsi per valori di p e s diversi da zero. Di conseguenza, tutti i coefficienti dei quadrati non sono positivi e la funzione può essere negativa.

Le equazioni di Helmholtz non possono quindi spiegare l'aumento di entropia che avviene nei sistemi isolati sottoposti a trasformazioni irreversibili.

Da ciò risulta che i fenomeni irreversibili e il teorema di Clausius non sono spiegabili per mezzo delle equazioni di Lagrange.

331. Anche la spiegazione dei fenomeni reversibili non è completa. In particolare, bisognerebbe spiegare perché quando due corpi alla stessa temperatura sono posti a contatto non vi è passaggio di calore da un corpo

all'altro. Si è tentato di darne una spiegazione. Si sono confrontati i due corpi a due carrucole con la stessa velocità di rotazione; quando si innestano queste carrucole, non vi è urto e di conseguenza non vi è trasmissione di forza viva dall'una all'altra; quando si mettono i due corpi a contatto non vi sarebbero più urti tra le molecole, possedendo queste la stessa velocità nei due corpi poiché le temperature sono le stesse. La spiegazione è lontana dall'essere soddisfacente.

332. Lavoro di Boltzmann.

Ai nomi di Helmholtz e Clausius va aggiunto quello di M. Boltzmann. Tra i lavori di quest'ultimo scienziato sul tema trattato segnaleremo solo la sua dimostrazione dell'ipotesi di Helmholtz.

M. Boltzmann separa ancora i parametri del sistema in due classi: i parametri a variazione lenta e quelli a variazione rapida, ma non suppone più che H è indipendente da questi ultimi. Scompono il sistema totale in un grande numero di sistemi per i quali il periodo è lo stesso, ma hanno diverse fasi. Considerando questo insieme di sistemi M. Boltzmann mostra che tutto avviene come se H non dipendesse dai parametri a variazione rapida; l'ipotesi di Helmholtz si trova quindi giustificata. Questo punto di vista del lavoro di Boltzmann deve essere segnalato.

333. Tutti i tentativi di questa natura devono pertanto essere abbandonati; i soli che avranno qualche possibilità di successo sono quelli fondati sull'intervento delle *leggi statistiche* come, per esempio, la teoria cinetica dei gas.

Questo punto di vista, che non posso qui sviluppare, si può riassumere in un modo un poco grossolano nel modo seguente:

Supponiamo di voler porre un chicco di avena nel mezzo di un mucchio di grano; ciò sarà facile; supponiamo che volgiamo in seguito ritrovarlo e recuperarlo; non potremo farlo. Tutti i fenomeni irreversibili, secondo alcuni fisici, sarebbero costruiti su un modello simile.

Indice

Prefazione della prima edizione.	3
Parte 1. TERMODINAMICA	7
Capitolo 1. Il principio di conservazione dell'energia.	9
1. Scoperta del principio di equivalenza	9
2. L'impossibilità del moto perpetuo.	9
4. Il principio della conservazione della quantità di moto	10
5. La forza viva	10
6. Il teorema delle forze vive.	10
7. La conservazione dell'energia.	11
8. Il lavoro delle forze esterne	11
9. Caso in cui vi è conservazione dell'energia.	11
10. Le conseguenze dell'impossibilità del moto perpetuo.	12
Capitolo 2. CALORIMETRIA	14
14. Il fluido calorifico.	14
15. Temperatura	14
18. Quantità di calore	15
21. Relazione fondamentale di un corpo.	15
22. Temperatura assoluta.	16
23. Calore specifico a pressione costante.	16
24. Calore specifico a volume costante.	16
25. Calore assorbito durante una trasformazione elementare.	17
26. Rappresentazione geometrica dello stato termico di un corpo.	17
27. Curve isoterme e curve adiabatiche.	17
29. L'attrito libera calore.	18
Capitolo 3. I LAVORI DI SADI CARNOT	19
31. I primi lavori di Sadi Carnot.	19
32. Lavoro corrispondente ad un movimento del pistone.	19
34. Sorgente calda e sorgente fredda.	20
35. La quantità di calore assorbito dalla sorgente calda e ceduto interamente alla sorgente fredda.	20
36. Reversibilità del ciclo di una macchina.	21
37. Condizioni di reversibilità di una trasformazione elementare.	21
38. Ciclo di Carnot.	21
40. Il coefficiente di efficienza di un ciclo di Carnot è massimo.	22
42. Il coefficiente di efficienza di un ciclo di Carnot non dipende dal corpo trasformato.	23
43. Funzione di Carnot	23
45. Alcune applicazioni ai calori specifici dei gas.	24
48. Ultime idee di Sadi Carnot.	27
Capitolo 4. IL PRINCIPIO DI EQUIVALENZA	28
50. Le ipotesi molecolari.	28
Energia interna di un sistema isolato.	28
52. Natura delle forze di attrito.	28
53. Estensione del principio della conservazione dell'energia.	29
54. Equivalenza tra lavoro e calore.	29
58. Determinazione sperimentale dell'equivalente meccanico del calore.	30
57. Nuove esperienze di Joule.	30
58. Esperienza di Rowland.	30
59. Invariabilità di E .	31

60. Il principio di equivalenza considerato come principio sperimentale.	31
62. Nuovi metodi di verifica del principio di equivalenza.	32
63. Esperienze di Hirn sulle macchine a vapore.	33
Capitolo 5. VERIFICA DEL PRINCIPIO DI EQUIVALENZA TRAMITE I GAS	35
64. Espressione del lavoro esterno prodotto da un fluido.	35
65. Determinazione di E per mezzo del calore specifico dei gas.	35
66. Esperienze di Joule sull'espansione dei gas.	36
69. Applicazione alla determinazione di E .	38
70. Espansione isoterma ed espansione adiabatica di un gas.	38
Esperienze di Clément e Desormes. Calcolo di $\frac{c}{c}$.	39
73. Calcolo di $\frac{c}{c}$ per mezzo della velocità del suono,	39
Capitolo 6. ALCUNE VERIFICHE DEL PRINCIPIO DI CONSERVAZIONE DELL'ENERGIA	43
79. Lo stato di un corpo non può sempre essere definito da due variabili.	43
80. Il principio si applica a un sistema di corpi elettrizzati.	43
82. Caso delle pile idroelettriche.	44
Fenomeni elettrodinamici.	45
84. Caso di solidi elastici.	45
86. Caso dei fluidi pesanti in movimento.	47
Capitolo 7. IL PRINCIPIO DI CARNOT-CLAUSIUS	49
91. Principio di Carnot	49
95. Principio di Clausius.	50
96. Le obiezioni di Hirn	50
99. Enunciato al riparo delle precedenti obiezioni.	52
101. Altro enunciato del secondo principio della Termodinamica.	53
Capitolo 8. ALCUNE CONSEGUENZE DEL PRINCIPIO DI CARNOT. ENTROPIA. - FUNZIONI CARATTERISTICHE	55
106. Segni delle quantità di calore messe in gioco in una macchina termica.	55
Dal principio di equivalenza, abbiamo	
$Q_1 - Q_2 = A\tau$	
Poiché τ è positivo, la differenza $Q_1 - Q_2$ è positiva. Se quindi Q_2 è positivo, Q_1 lo è pure. Basta, quindi, dimostrare che Q_2 non può essere negativo.	55
112. Ciclo di Carnot.	56
114. Il rendimento di un ciclo di Carnot dipende solo dalle temperature delle isoterme.	57
117. Il rendimento di un ciclo qualunque è al più uguale a quello di un ciclo di Carnot.	59
118. Espressione della funzione di Carnot.	59
119. Definizione della temperatura assoluta.	60
120. Teorema di Clausius.	61
121. Entropia	61
122. L'entropia di un sistema isolato aumenta costantemente.	62
123. Il teorema di Clausius considerato come secondo principio della Termodinamica.	62
125. Funzioni caratteristiche di M. Massieu	63
Capitolo 9. STUDIO DEI GAS	65
128. Diversi modi di espandere un gas	65
129. Le leggi caratteristiche dei gas perfetti.	65
131. La legge di Joule è solo una approssimazione.	66
132. Scorrimento dei fluidi	66
135. Nota applicabile ai liquidi.	68
136. Applicazione ai gas	68
138. Esperienze di Joule e di sir W. Thomson.	69
139. Espressione dell'energia interna di un gas.	70
140. Determinazione dell'equivalente meccanico del calore.	71
141. Valutazione delle temperature assolute mediante i gas.	72
142. Nuove espressioni dell'energia interna dei gas.	73
Capitolo 10. LIQUIDI E SOLIDI	75
145. Entropia ed energia interna di un liquido perfetto.	75
148. Trasformazione adiabatica di un liquido comprimibile.	76

149. Formule di Clapeyron.	77
150. Note sui corpi che presentano un massimo di densità.	77
154. Caso dei solidi.	78
155. Applicazione della formula di Clapeyron	79
156. Rappresentazione del ciclo dell'esperienza di Edlund.	79
Capitolo 11. VAPORI SATURI	81
157. Vapori saturi	81
158. Espressione dell'entropia di un sistema composto da un liquido e il suo vapore.	81
159. Calore latente di vaporizzazione di un liquido.	82
160. Verifica sperimentale della formula di Clapeyron.	82
166. Determinazione della funzione arbitraria che entra nell'espressione dell'entropia.	84
169. Espressione approssimata delle funzioni H, H', S, U	85
Capitolo 12. ESTENSIONE DEL TEOREMA DI CLAUSIUS	88
172. Due definizioni di reversibilità.	88
173. Nuovo enunciato del teorema di Clausius	88
174. Estensione del teorema di Clausius.	88
175. Difficoltà sollevate dall'estensione del teorema di Clausius.	89
176. Significato dell'integrale di Clausius.	89
177. Lemma.	89
180. Teorema di MM. Poitier e Pellat	91
181. Teorema.	91
183. Teorema di Clausius	93
188. Entropia di un sistema	94
190. Condizione di possibilità di una trasformazione.	96
191. Teorema di Gibbs	96
193 a. Nota sui cicli rappresentabili geometricamente.	97
193 b. Secondo metodo.	97
Capitolo 13. CAMBIAMENTI DI STATO	102
194. Cambiamento di stato di un corpo.	102
195. Applicazione dei principi della Termodinamica.	102
196. Energia interna del sistema composto da un corpo in due stati.	103
198. Entropia del sistema	104
199. Espressione delle funzioni caratteristiche di M. Massieu.	104
200. Condizione di possibilità per un cambiamento di stato	105
201. Teorema del triplo punto	105
202. Diseguaglianza delle tensioni del vapore emesso alla stessa temperatura allo stato solido e liquido.	106
203. Influenza della pressione sulla temperatura alla quale avviene un cambiamento di stato reversibile.	106
205. Nota sulla relazione che lega la temperatura e la pressione in un cambiamento di stato reversibile.	107
206. Formula di Clausius	107
Capitolo 14. MACCHINE A VAPORE	111
214. Rendimento industriale di una macchina termica	111
216. Rendimento termico.	111
217. Valore massimo del rendimento termico di una macchina a vapore	112
220. Impiego del vapore acqueo surriscaldato.	113
221. Nuovo limite superiore del rendimento di una macchina a vapore.	113
225. Espressione del rendimento massimo quando il vapore è surriscaldato.	115
226. Effetti del surriscaldamento sul valore del rendimento.	116
227. Macchine a vapore ad espansione	116
228. Distribuzione del vapore mediante scatola di distribuzione e valvole	117
230. Diagramma e rendimento di una macchina reversibile a cilindro impermeabile al calore.	117
233. Effetto della condensazione del vapore d'acqua durante l'espansione.	119
235. Influenza della durata dell'espansione e di quella della compressione sul valore del rendimento.	119
237. Influenza delle pareti del cilindro.	121
238. Influenza degli attriti interni del vapore.	121
239. Diagramma reale delle macchine a vapore.	121
240. Vantaggi della camicia di vapore e del vapore surriscaldato.	122
244. Macchine composte.	124
245. Inietttore Giffard.	124

Capitolo 15. DISSOCIAZIONE	129
252. Diversi tipi di dissociazione.	129
253. Teoria di M. Gibbs	129
256. Energia interna di una mescolanza gassosa.	130
258. Calore di trasformazione.	132
259. Entropia di una miscela gassosa.	132
261. Applicazione alla dissociazione.	133
262. Osservazioni sull'ipotesi di M. Duhem	134
263. Conseguenza di questa ipotesi	135
265. Giustificazione dell'ipotesi di M. Duhem	136
Capitolo 16. FENOMENI ELETTRICI	141
16.1. Pile Idroelettriche	141
272. Quantità che definiscono lo stato di una pila	141
273. Teoria di Helmholtz	141
274. Dimostrazione del postulato di Helmholtz.	142
278. Influenza della temperatura e della pressione sulla forza elettromotrice.	143
16.2. Pile Termoelettriche	145
282. Circuiti eterogenei	145
284. Teoria elementare delle pile termoelettriche.	145
287. Teoria di sir W. Thomson	147
290. Modifiche alla teoria precedente	149
16.3. Teoria di M. Duhem	150
293. Potenziale elettrostatico.	150
294. Sistemi formati da conduttori omogenei.	151
296. Espressioni di $U - AW$ e di S in funzione delle cariche.	152
297. Differenza di potenziale di contatto ed effetto Peltier.	153
300. Differenza di potenziale effettiva e differenza di potenziale apparente di due corpi a contatto.	154
301. Effetto Thomson e forza elettromotrice corrispondente	155
16.4. Alcune Note	157
304. Fenomeno Peltier al contatto di un conduttore e un dielettrico.	157
308. Rendimento termico dei motori elettrici.	159
Capitolo 17. RIDUZIONE DEI PRINCIPI DELLA TERMODINAMICA AI PRINCIPI GENERALI DELLA MECCANICA	160
309. Teorie diverse.	160
310. Fondamenti della teoria di Helmholtz.	160
314. Ipotesi sulla natura dei parametri.	162
317. Sistemi monociclici.	163
318. Sistemi incompleti.	163
320. Applicazione ai fenomeni calorifici.	164
322. La teoria di Helmholtz si applica ai moti vibratorii.	166
326. Fenomeni irreversibili.	168
332. Lavoro di Boltzmann.	171