

L. Capuozzo, *La polemica tra Duhem e Gouy sull'energia utilizzabile*, Atti del XXV Congresso Nazionale di Storia della Fisica e dell'Astronomia, Milano, 10-12 novembre 2005, (Milano: SISFA, 2008): C18.1-C18.5.

## LA POLEMICA TRA DUHEM E GOUY SULL'ENERGIA UTILIZZABILE

LUIGI CAPUOZZO

Gruppo di Storia della Fisica - Università di Napoli

[luigi.capuozzo@istruzione.it](mailto:luigi.capuozzo@istruzione.it)

### 1. LA FUNZIONE ENERGIA UTILIZZABILE □

Nel 1889 Gouy pubblica due articoli con i quali introduce una nuova funzione, l'energia utilizzabile □ e ne indica l'utilità per la determinazione dell'efficienza dei cicli termodinamici.<sup>1</sup>

All'inizio del primo articolo del 1889 Gouy afferma che la funzione □ "paraît présenter l'avantage de se rattacher d'une manière immédiate à la considération des cycles."<sup>2</sup>

Gouy a questo proposito afferma ancora:

"L'emploi des fonctions U et S ne peut être regardé comme équivalent à la méthode des cycles réversibles, en ce que cette dernière se contente souvent de données qui sont insuffisantes pour calculer les variations de U et de S."<sup>3</sup>

Il senso di questa affermazione sarà più chiaro in seguito quando si preciserà la distinzione che Gouy fa tra forze esterne che ammettono un potenziale e forze che non lo ammettono e l'esclusione delle prime dal computo del lavoro utile.

Questo esordio ci consente di affermare che Gouy nella sua ricerca si ricollega all'opera di Sadi Carnot che nello scritto *Réflexions sur la puissance motrice du feu* pone e risolve il problema del massimo lavoro ottenibile da una macchina termica mediante l'invenzione di un ciclo.<sup>4</sup> La teoria di Carnot non può integrarsi nel paradigma predominante della meccanica di Newton; quest'ultima, infatti, è una teoria che ha per modello la geometria euclidea, essendo fondata su *oggetti ideali* (punti materiali, corpi rigidi o perfettamente elastici, a cui si applicano i ragionamenti), su *postulati* e *assiomi* (i tre principi della dinamica, gli assunti iniziali

---

<sup>1</sup> Il primo articolo, datato 11 marzo 1889, è: Gouy, George (1889). "Sur les transformations et l'équilibre en Thermodynamique", *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, Paris, 1889, 1° Semestre, Tomo 108, 10; 507-509. Questo documento è reperibile presso il sito della Biblioteca Nazionale Francese Gallica: <http://gallica.bnf.fr/> Il secondo articolo, edito nel novembre 1889, è: Gouy, George (1889). "Sur l'énergie utilisable", *Journal de Physique*, 1889, 8; 501-518.

<sup>2</sup> Gouy, George (1889). "Sur les transformations et l'équilibre en Thermodynamique", *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, Paris, 1889, 1° Semestre, Tomo 108, 10; 507.

<sup>3</sup> Gouy, George (1889). "Sur l'énergie utilisable", *Journal de Physique*, 1889, 8; 502.

<sup>4</sup> Carnot, Sadi (1824). *Réflexions sur la puissance motrice du feu sur le machines propres a développer cette puissance*, a cura di R. Fox (Paris: Vrin, 1978). Traduzione italiana: *Riflessioni sulla potenza motrice del fuoco*, a cura di B. Jannamorelli (Napoli: Cuen Collana Tessere, 1996).

del ragionamento), dai quali si deducono i *teoremi* (cioè le catene di deduzioni logico-formali che conducono dalle ipotesi alle tesi dimostrate).

S. Carnot procede nella sua ricerca in modo molto differente: partendo dai dati sperimentali disponibili, pur limitato dalla teoria del calorico, sviluppa la teoria dei cicli termodinamici che lo porta ad enunciare il secondo principio della termodinamica come massimo nell'efficienza, mediante un teorema sì, ma per assurdo.

Gouy introducendo la funzione termodinamica  $\square$  intende quindi ricondurre la termodinamica nell'ambito della formulazione originaria di Carnot; in questo modo contribuisce tra i primi a dare importanza al secondo principio della termodinamica per la determinazione dell'efficienza dei processi termodinamici, cioè a dare il giusto risalto anche alla *qualità* dei processi oltre che alla *quantità* (che è propria del primo principio).

Si tratta di un'intuizione di Gouy certamente fruttuosa perché oggi l'energia utilizzabile, con il nome di *esergia* o *exergia*, è normalmente utilizzata dai progettisti per la determinazione dell'efficienza degli impianti di produzione dell'energia.

Per definire l'energia utilizzabile  $\square$  Gouy utilizza la seguente relazione:

$$d\square = d\square + J\square \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) dQ \quad (1)$$

In questa relazione  $d\square$  indica la variazione di energia utilizzabile,  $d\square$  e  $dQ$  il lavoro e il calore scambiato tra sorgente e ambiente,  $J$  indica l'equivalente meccanico del calore,  $T_0$  e  $T$  le temperature dell'ambiente e della sorgente.

Per giungere alla relazione (1) Gouy considera un corpo (o un insieme di corpi) come *sorgente di lavoro* ed un *milieu ambient* a temperatura  $T_0$  e pressione  $p_0$  (uniformi e costanti nel tempo).

Ora se la sorgente non è in equilibrio meccanico (disuguaglianza delle pressioni) o in equilibrio termico (disuguaglianza delle temperature) con l'ambiente, allora subisce una trasformazione termodinamica passando da uno stato termodinamico  $A$  a uno stato termodinamico  $B$ . Le forze che operano in questa trasformazione sono distinte da Gouy in *forze conservative* (peso, forze di pressione, ...) e forze che non lo sono. Nel suo metodo dei cicli reversibili le forze conservative possono essere trascurate in quanto il loro lavoro totale in un ciclo è comunque uguale a zero (anche in questo senso il metodo dei cicli reversibili richiede meno dati dell'analisi condotta attraverso le usuali funzioni termodinamiche). La scelta di Gouy è di considerare in  $\square$  solo il contributo delle forze che non ammettono un potenziale, ciò appare quindi in linea con la scelta di utilizzare una funzione di stato più aderente al metodo dei cicli. Tali forze sono da Gouy concepite come dovute a un *operatore* che agisce sul sistema in modo da produrre le trasformazioni considerate. Per quanto riguarda gli scambi di calore tra sistema e ambiente essi possono avvenire spontaneamente, oppure tramite macchine termiche messi in gioco dall'operatore; cosicché l'operatore fa entrare nel sistema sia lavoro che calore.

Gouy considera ora una trasformazione reversibile del sistema che va da uno stato  $A$  a uno stato  $B$ ; indica con  $\square_a$  il lavoro fornito dall'operatore per effettuare tale trasformazione in modo reversibile; poi suppone che la trasformazione tra gli stessi stati sia effettuata in maniera differente, (ma sempre reversibile); indica con  $\square_b$  il lavoro dell'operatore fornito in questo altro caso. Allora si può realizzare una *trasformazione ciclica* che porta il sistema dallo stato  $A$  a quello  $B$  con la prima trasformazione e da  $B$  ad  $A$  con la trasformazione inversa della seconda. Il lavoro totale sarà quindi pari a  $\square_a - \square_b$ . Il calore totale scambiato nel ciclo è invece nullo. Le uniche trasformazioni reversibili possibili, per il sistema costituito dalla sola sorgente di lavoro e dall'ambiente a temperatura e pressione costanti, sono le trasformazioni adiabatiche per le quali  $dQ = 0$  e le trasformazioni isoterme per le quali gli scambi di calore dipendono solo dagli stati iniziali e finali della trasformazione (per il ciclo

chiuso considerato tali scambi sono nulli). Se il ciclo è percorso in senso inverso il lavoro dell'operatore sarà uguale a:  $\square_2 - \square_1$ . Questi due lavori, per il principio di Carnot, sono nulli o positivi e ciò richiede che sia necessariamente  $\square_1 = \square_2$ .

In conclusione Gouy può affermare che la trasformazione della sorgente dallo stato  $A$  a quello  $B$  richiede lo stesso lavoro dell'operatore per qualsiasi trasformazione reversibile. Questo lavoro (nel quale è escluso il lavoro delle forze conservative) può dunque essere associato ad una funzione di stato che appunto l'energia utilizzabile  $\square$ .

Qual è il significato della variazione dell'energia utilizzabile? Essa, cambiata di segno, è: "la plus grande valeur du travail que le système peut fournir à l'opérateur en passant d'un état à un autre", valore che si consegue quando la trasformazione si realizza in modo reversibile.<sup>5</sup>

La relazione (1) dice che la variazione di energia utilizzabile, ovvero il lavoro massimo ottenibile dalla particolare sorgente di lavoro considerata è uguale alla somma del lavoro delle forze esterne (forze di deformazione, forze di elettrizzazione ...) e del lavoro ottenuto dagli scambi termici utilizzati dall'operatore per realizzare cicli di Carnot (questo lavoro viene chiamato da Gouy *lavoro termico*).

Successivamente Gouy si preoccupa di collegare la funzione  $\square$  alle usuali funzioni della termodinamica; applicando il primo principio della termodinamica, egli ottiene la relazione differenziale:

$$d\square = d(U - ET_0S - W) \quad (2)$$

in cui  $U$  e  $S$  sono rispettivamente l'energia interna e l'entropia del sistema,  $W$  è il potenziale delle forze esterne conservative e gli altri simboli hanno lo stesso significato che nella relazione (1).

## 2. LA CRITICA DI DUHEM

Nello stesso anno 1889 nei *Comptes rendus* appare una nota di Duhem<sup>6</sup> nella quale egli nega che la funzione introdotta da Gouy sia originale in quanto la considera perfettamente coincidente con il *potenziale termodinamico* da egli stesso definito nell'articolo *Le potentiel thermodynamique*.<sup>7</sup>

Duhem riporta l'espressione del potenziale termodinamico

$$\square = E(U - TS) + W \quad (4)$$

e sottolinea che essa è identica a quella dell'energia utilizzabile. Dopo aver sottolineato altre coincidenze tra espressioni utilizzate da Gouy e quelle presenti nel suo articolo, Duhem conclude con una drastica affermazione: "la fonction étudiée par M. Gouy n'est pas nouvelle."<sup>8</sup>

<sup>5</sup> Gouy, George (1889). "Sur l'énergie utilisable", *Journal de Physique*, 1889, 8: 504.

<sup>6</sup> Pierre, Duhem (1889). "Sur les transformations et l'équilibre en Thermodynamique. Note de M. P. Duhem", *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, Paris, 1889, 1<sup>o</sup> Semestre, Tomo 108, 13; 666-667. Questo documento è reperibile presso il sito della Biblioteca Nazionale Francese Gallica: <http://gallica.bnf.fr/>

<sup>7</sup> Pierre, Duhem (1886). *Le potentiel thermodynamique et ses applications à la mécanique chimique et à l'étude des phénomènes électrique* (Paris: A. Hermann, 1895).

<sup>8</sup> Pierre, Duhem (1889). "Sur les transformations et l'équilibre en Thermodynamique. Note de M. P. Duhem", *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, Paris, 1889, 1<sup>o</sup> Semestre, Tomo 108, 13; 667.

Gouy risponde alla critica di Duhem con una nota pubblicata nei *Comptes rendus*.<sup>9</sup> Gouy affronta la questione anche in una nota dell'articolo *Sur l'énergie utilisable* pubblicato, sul *Journal de Physique*, in data successiva alla nota di Duhem<sup>10</sup>.

Gouy pur riconoscendo che in casi specifici l'energia utilizzabile può identificarsi con il potenziale termodinamico (ma anche con l'energia interna  $U$ , con l'entropia  $S$ , con il potenziale  $W$  delle forze conservative, con l'energia libera) ne ribadisce la diversità, che individua principalmente in questo punto: nell'espressione dell'energia utilizzabile compare la temperatura  $T_0$  dell'ambiente mentre nell'espressione del potenziale termodinamico compare la temperatura  $T$  della sorgente di lavoro.

Duhem ha sottovalutato questo aspetto. Per comprendere appieno il significato della differenza sottolineata da Gouy, ricaviamo l'espressione (2) seguendo il procedimento riportato nel testo di *Termodinamica Tecnica* di V. Kirillin, V. Syshev, A. Shejndlin, che coincide sostanzialmente con quello di Gouy ma risulta più dettagliato.<sup>11</sup>

La variazione di energia utilizzabile tra due stati termodinamici rappresenta il lavoro che deve essere fornito da un operatore per produrre la trasformazione in un modo reversibile. Di contro la stessa differenza di potenziale, cambiata di segno, indica il massimo lavoro che il sistema può fornire all'operatore passando da un stato all'altro con una trasformazione reversibile.

Possiamo quindi affermare che il lavoro massimo utilizzabile  $L_{utile}^{max}$  in una trasformazione reversibile è dato da:

$$L_{utile}^{max} = \square\square\square\square \quad (5)$$

Il lavoro utile  $L_{utile}$  ottenibile da una trasformazione qualsiasi sarà naturalmente minore di quello calcolato con la (5) a causa delle perdite di energia per l'irreversibilità.

Si consideri ora un sistema costituito da una *sorgente di lavoro* avente pressione  $p_1$  e temperatura  $T_1$  e da un *ambiente* avente pressione  $p_0$  e temperatura  $T_0$ , costanti.

In queste ipotesi il lavoro utile  $L_{utile}$  fornito dalla sorgente è dato da:

$$L_{utile} = \square U_{sorgente} - T_0 \square S_{ambiente} - p_0 \square V_{sorgente} \quad (6)$$

in cui  $\square U_{sorgente}$  e  $\square V_{sorgente}$  sono la variazione di energia interna e di volume della sorgente di lavoro,  $\square S_{ambiente}$  la variazione di entropia dell'ambiente (infatti  $T_0 \square S_{sorgente}$  è la quantità di calore fornita dalla sorgente di lavoro all'ambiente). Per ottenere il lavoro massimo occorre che il trasferimento di calore tra sorgente ed ambiente avvenga senza *variazione totale* dell'entropia; questo richiede che la diminuzione dell'entropia della sorgente sia numericamente uguale all'aumento di entropia dell'ambiente. Si ha dunque:

$$L_{utile}^{max} = \square U_{sorgente} - T_0 \square S_{sorgente} - p_0 \square V_{sorgente} \quad (7)$$

Dalla relazione (6) e (7) si può anche ricavare il lavoro perduto per l'irreversibilità delle trasformazioni:

$$L_{utile}^{max} - L_{utile} = \square L = T_0 \square S_{sistema} \quad (8)$$

<sup>9</sup> Gouy, George (1889). "Sur l'énergie utilisable et le potentiel thermodynamique. Note de M. Gouy", *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, Paris, 1889, 1° Semestre, Tomo 108, 13; 794. Questo documento è reperibile presso il sito della Biblioteca Nazionale Francese Gallica: <http://gallica.bnf.fr/>

<sup>10</sup> Gouy, George (1889). "Sur l'énergie utilisable", *Journal de Physique*, 1889, 8: 506.

<sup>11</sup> Kirillin, Vladimir; Sychev, Vjacheslav; Shejndlin, Aleksandr. *Termodinamica tecnica* (Roma: Editori Riuniti, 1980, 119-131; 368-376).

La relazione (8), nota con il nome di equazione di Gouy-Stodola (Stodola è l'ingegnere slovacco che per primo, all'inizio del XX secolo, applicò l'energia utilizzabile  $\square$  per la determinazione dell'efficienza di impianti per la produzione dell'energia) è di carattere generale; nel testo *Termodinamica tecnica*, già citato, si dimostra che l'equazione (8) è valida anche per un sistema isolato composto da due sorgenti di lavoro e da un fluido motore che compie un ciclo.<sup>12</sup> L'equazione di Gouy-Stodola ci consente di comprendere appieno la portata della polemica tra Duhem e Gouy e l'importanza del fatto che nell'espressione dell'energia utilizzabile compaia la temperatura ambiente  $T_0$  e non la temperatura della sorgente  $T$  come nel potenziale termodinamico. Infatti non solo il potenziale termodinamico è relativo a trasformazioni isoterme mentre l'energia  $\square$  comprende le trasformazioni isoterme, adiabatiche e quelle che si realizzano quando la sorgente non è in equilibrio né meccanico né termico con l'ambiente, il che giustifica l'affermazione di Gouy sulla maggior generalità della funzione energia utilizzabile: "Cette fonction est donc plus générale et susceptible d'applications auxquelles ne se prête pas le potentiel thermodynamique."<sup>13</sup>

Ma, in aggiunta, se noi scrivessimo la (8) con la temperatura  $T$ , l'espressione  $T\square S$  non indicherebbe affatto l'energia perduta per l'irreversibilità del processo ma semplicemente la variazione di entropia della sorgente che nulla potrebbe dirci sulla reversibilità globale dei processi attuati.

La critica di Duhem quindi può ritenersi come l'esito di una visione classica della scienza che tende a riportare la termodinamica nell'ambito del paradigma newtoniano ed ha come conseguenza la sottovalutazione del secondo principio e quindi dell'importanza dell'ambiente nelle trasformazioni realizzate.

Gouy esprime questa consapevolezza in vari punti dei suoi articoli; riportiamo qui le parole con cui egli conclude lo scritto *Sur l'énergie utilisable*:

J'ajouterai que le sens naturel du mot *énergie* étant la *faculté de produire du travail*, c'est dans ce sens que ce terme est pris le plus souvent, et certaines espèces d'énergie (électrique, cinétique, potentielle) son en effet intégralement transformables en travail. Mais l'énergie  $U$  n'exprime pas cette faculté, car on ne peut disposer d'un réfrigérant au zéro absolu. De là une certaine confusion dans les raisonnements (...), qu'on évite par l'emploi de l'énergie utilisable. Mais cette fonction ne peut suppléer en général à l'énergie  $U$ , puisque celle-ci n'exige aucune condition de réversibilité.<sup>14</sup>

*Ringraziamento*

Ringrazio A. Drago per avermi suggerito l'idea e per i miglioramenti apportati al mio scritto.

<sup>12</sup> Kirillin, Vladimir; Sychev, Vjacheslav; Shejndlin, Aleksandr. *Termodinamica tecnica* (Roma: Editori Riuniti, 1980): 130.

<sup>13</sup> Gouy, George (1889). "Sur l'énergie utilisable et le potentiel thermodynamique. Note de M. Gouy", *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, Paris, 1889, 1° Semestre, Tomo 108, 13: 794.

<sup>14</sup> Gouy, George (1889). "Sur l'énergie utilisable", *Journal de Physique*, 1889, 8: 518.