A. Drago, R. Pisano, *Note storiche sul superamento della teoria del calorico in Sadi Carnot*, Atti del XXV Congresso Nazionale di Storia della Fisica e dell'Astronomia, Milano, 10-12 novembre 2005, (Milano: SISFA, 2008): C22.1-C22.6.

# NOTE STORICHE SUL SUPERAMENTO DELLA TEORIA DEL CALORICO IN SADI CARNOT

ANTONINO DRAGO(1), RAFFAELE PISANO(2)
(1) Università Pisa. drago@unina.it
(2) Università di Roma "La Sapienza". raffaele.pisano@uniroma1.it

Riassunto. In questo lavoro offriamo una sintesi storico-fondazionale della teoria di S. Carnot (1824) secondo il caratteristico metodo dei cicli, allo scopo di ottenere dei risultati indipendenti dalla ipotesi che si fa sul calore, se calorico o equivalenza calore-lavoro. Allo scopo riportiamo una parte del lavoro di F. Reech (1853) che ha ripreso i ragionamenti sui cicli di Sadi Carnot e li ha generalizzati, ottenendo una formula generale, dalla quale può discendere ciascuna delle due teorie sotto opportune restrizioni. Più recentemente U. Hoyer (1976) ha dimostrato che la teoria moderna dell'equivalenza calore-lavoro e la teoria del calorico in S. Carnot coincidono su processi infinitesimi. Mostreremo che c'è una maniera di considerare il risultato generale di Reech secondo il suggerimento di Hoyer, e così giungere alla teoria moderna dell'equivalenza e spiegare un risultato sorprendente di Sadi Carnot.

## 1. IL CONTRIBUTO DI FERDNAND REECH

Ferdnand Reech (1805-1880) ha ottenuto un importante avanzamento teorico (Reech F., 357-378) della teoria di Carnot; egli non impone le idee di matematica avanzata allo sviluppo della teoria fisica[1], né anticipa i dati sperimentali con dei principi *a priori* (spazio, tempo, ecc… dai quali dedurre la teoria). Egli piuttosto si basa sulla parte della teoria che è centrale in Sadi Carnot (il ciclo) e la sviluppa all'interno della stessa organizzazione della teoria già impostata da S. Carnot. Secondo Reech inoltre, gran parte della teoria di S. Carnot "vale indipendentemente dalla teoria del calore o del calorico"; cioè per la teoria di Sadi Carnot non si deve ammettere *a priori* la relazione di una uguaglianza tra le quantità $q'$ e $q$, e neppure l'equivalenza tra lavoro e calore. Il suo ragionamento riguarda i cicli di Carnot (che egli suppone esistano, per ogni fluido materiale), cioè il risultato di Carnot che è stato utilizzato da tutti quelli che hanno tradotto la teoria di Sadi Carnot nella termodinamica moderna. Quindi, senza conoscere il metodo sintetico di L. Carnot, Reech ha valorizzato quella parte della teoria di S. Carnot che, abbiamo visto, dipendeva da esso. Consideriamo una macchina termica reversibile di Carnot operante tra due sorgenti[2] $A$ e $A'$. Chiamiamo

[1] Di fatto egli ricostruisce la definizione di integrale, che in una concezione globalistica del calcolo differenziale è la prima operazione matematica.

[2] F. Reech, innanzitutto, seguì l'esempio di E. Clapéyron, di trasportare i ragionamenti di Sadi Carnot su un diagramma P-V per affermate l'esistenza di due sistemi di curve nel piano P-V, le isoterme e le adiabatiche, di equazioni rispettivamente $\varphi(V,p)=t \quad \psi(V,p)=u$. Questa premessa di Reech è importante per riconoscere un principio implicito della teoria di Sadi Carnot: ogni punto del piano (V, p), per qualunque gas, è l'intersezione di una adiabatica e di una isoterma distinte tra loro. Da questa affermazione segue l'assioma di Carathéodory come conseguenza: "Per ogni stato in ogni suo intorno ci sono stati non raggiungibili con una adiabatica"). Meno importante è prendere, come fa Reech,

$q$ la quantità di calore[3] che dalla temperatura $t'$ della sorgente $A'$ passa alla temperatura inferiore $t$ della sorgente $A$. Reech osserva che, fissate le temperature $t$ e $t'$, $L$ (il lavoro massimo teoricamente possibile) deve aumentare in proporzione a $q$. Allora, in queste condizioni, la tesi di S. Carnot (Carnot S. 1978, 38-39) esprime in effetti una relazione matematica:

$$L = qf(t,t') \tag{1}$$

dove la funzione $f(t,t')$ è quella efficienza che oggi i manuali chiamano $\eta$. Se poi si compiono, con la stessa macchina, $n$ operazioni cicliche identiche, alla fine, la quantità totale di lavoro $nL$ deve essere la stessa di quella che si otterrebbe con una sola operazione ciclica che impiegasse una quantità di calore pari a $nq=Q$; in breve, si ha

$$L = nL_n = nqf(t, t') = Qf(t, t') \tag{2}$$

dove la funzione $f$ è (per il teorema di Carnot) indipendente dal gas impiegato. Poi riprende a suo modo il famoso teorema di Carnot (Carnot S. 1978, 23-38). F. Reech propone un sistema termodinamico, costituito da due macchine, una diretta e l'altra inversa[4], che operano ciclicamente tra due termostati e che hanno una differenza di temperatura che (come scrive Sadi Carnot) è un " $\Delta t$ nullo":

> On peut le regarder [ $\Delta t$ ] comme nul en théorie, sans que pour cela les raisonnements perdent rien de leur exactitude. (Carnot S. 1978, 25, r. 10).

Dopo $n$ cicli dell'una e $n_1$ cicli dell'altra, abbiamo il lavoro totale

$$L_t = nL - n_1 L_1 \tag{3}$$

ottenuto per il calore assorbito $q_t' = nq' - n_1' q_1'$ e per il calore ceduto $q_t = nq - n_1 q_1$. In pratica, lo stesso risultato sarebbe stato ottenuto con un'altra sorgente $A''$ a una temperatura $t''$ differente da $t$. In tal senso, con una serie di calcoli, che omettiamo per brevità, si ha che il rendimento della macchina termica reversibile è dato da un rendimento delle conversioni termiche $\Gamma(t')$, che è una generalizzazione di quell'$\eta = L/Q$ che è valido nella teoria dell'equivalenza calore-lavoro:

$$\Gamma(t') = \frac{L_t}{q'_t} = \frac{\frac{L}{q} - \frac{L_1}{q_1}}{\frac{q'}{q} - \frac{q'_1}{q_1}}. \tag{4}$$

Per il teorema di Carnot, $\Gamma$ indica una certa funzione della temperatura che dovrà essere la stessa per tutti i gas. In conclusione, Ferdnand Reech riassume i due casi (calorico e calore) con una stessa formula per il lavoro in un ciclo:

$$L = q'\Gamma(t') - q\Gamma(t) = (q' - q)\Gamma(t') + q[\Gamma(t') - \Gamma(t)] \tag{5}$$

e cioè

$$\textit{Teoria del calorico}: (q' = q) \Rightarrow L = q[(\Gamma(t') - \Gamma(t)] \tag{6}$$

$$\textit{Teoria dell'equivalenza lavoro-calore}: \{\Gamma(t) = \cos t\} \Rightarrow L = J(q' - q) \tag{6a}$$

---

queste curve come un sistema di coordinate, perché il piano di Clapèyron è senza metrica. Poco rilevante è anche il calcolo di Reech su un ciclo doppiamente infinitesimo in coordinate adiabatiche e isoterme; esso è estraneo allo spirito delle *Réflexions*. Invece, è importante rilevare quanto Reech compie nel seguito, supponendo la reversibilità del sistema termodinamico.

[3] Abbiamo lasciato il simbolismo originale di F. Reech. Pertanto, la lettera $q$ indica le quantità di calore, che nelle *Réflexions* di Sadi Carnot è indicata con la lettera $Q$.

[4] Così come si fa modernamente; mentre, invece, S. Carnot usò un'unica macchina considerata operante in maniera diretta e poi inversa.

Questa generalizzazione è di grande importanza perché dà un risultato teorico generale indipendente dalla teoria sulla natura del calore: cioè, ora la *matematica* ci può far ragionare ad un *livello metateorico sulla teoria termodinamica*. In più, la (6) spiega anche perché Sadi Carnot nella nota matematica (Carnot S. 1978, 76-77) ha differenziato il rendimento rispetto alla temperatura: si può ipotizzare che sia stato indotto a ciò dall'espressione $q[(\Gamma(t^{'}) - \Gamma(t)]$. In definitiva, F. Reech, ragionando solo sui cicli, è un effettivo continuatore della teoria di S. Carnot perchè sviluppa il metodo sintetico; il che gli permette di ricavare la teoria termodinamica del rendimento delle macchine termiche liberata dalla teoria del calorico. Queste due scelte decisive sono rimaste incomprese dagli storici, che, salvo Ernst Mach[5] (Mach E. 2001), non hanno mai concepito la teoria di Carnot in questo modo.

## 2. IL CONTRIBUTO DI ULRICH HOYER

Secondo Ulrich Hoyer, per calcolare il valore dell'equivalente meccanico *J* (ed in mancanza di dati sperimentali) Sadi Carnot ha applicato il principio della conservazione del calorico (Carnot S. 1878, 24) ad un processo ciclico triangolare, considerando una escursione termica piccola, $\Delta t = 1°C$ .

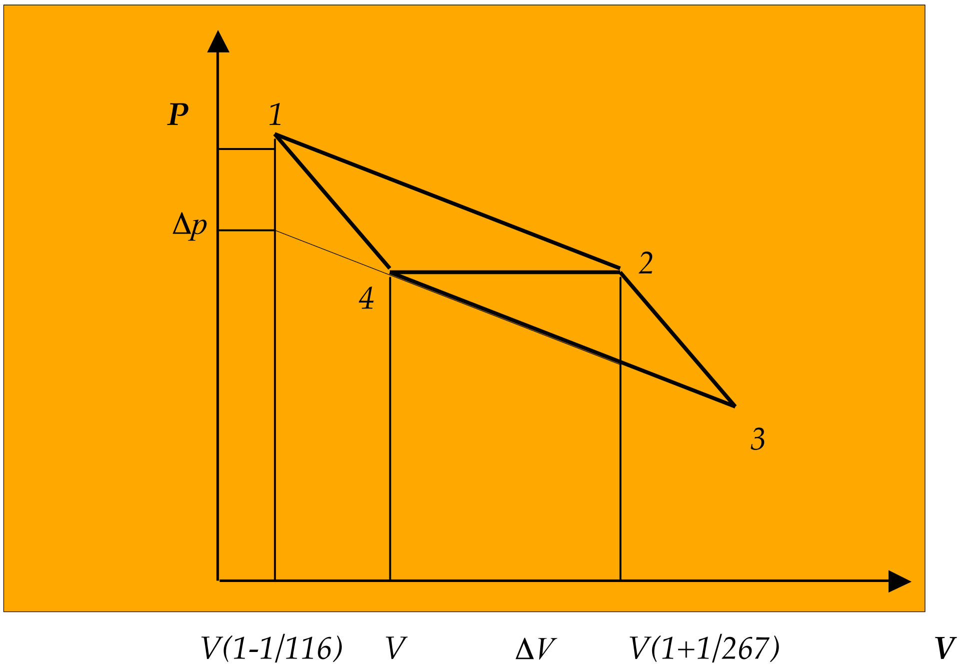


Fig 1 Il ciclo di Carnot: adattato da Hoyer U. 1976, op. cit.

In questo modo ottenne:

[5] Ernst Mach (1838-1916) però ha sottolineato il ruolo cruciale del ciclo in termodinamica. Inoltre nel 1896, E. Mach nel suo libro sulla termodinamica (Mach [1896] 1986, 306-311), a proposito dell'idea di ciclo che ha costituito lo strumento di ragionamento nella teoria di Sadi Carnot, si chiede: il ciclo è stato un concetto specifico della termodinamica del 1800, oppure in altre teorie scientifiche possono esistere degli equivalenti del ciclo di S. Carnot? Ed essi possono funzionare come strumenti di ragionamento per un'altra teoria? Egli afferma la validità del ciclo di Carnot anche in altre teorie fisiche: "Il processo ciclico reversibile che produce lavoro non è limitato ai processi termici. Non c'è difficoltà ad immaginare processi ciclici analoghi per qualsiasi altro evento […]" (Mach [1896] 1986, 308, r. 10). In proposito, uno di noi ha costruito un'analisi comparativa tra la teoria della termodinamica di S. Carnot e la teoria della pila di A. Volta, usando come termine di paragone proprio di ciclo (Pisano R. 2003, 327-348).

$$\int_1^2 dq = \int_1^4 dq + \int_4^2 dq \qquad (7)$$

Ora, siccome sull'adiabatica 4-1 vale

$$\int_1^4 dq = 0 \qquad (8)$$

Seguendo Sadi Carnot, Hoyer ottiene

$$\int_1^2 dq = \int_4^2 dq\,. \qquad (9)$$

Vale a dire che il calorico assorbito durante l'espansione isoterma è uguale al calorico necessario per aumentare (a pressione costante) la temperatura dell'aria da $0°C$ a $1°C$. Ora S. Carnot calcolò il lavoro $\Delta A$ ($A$ è il lavoro meccanico in uscita) prodotto dal calore, che lo condusse ad un accordo anche con i valori corrispondenti per il ciclo dell'acqua (Carnot S. 1878, 47) e dell'alcool (Carnot S. 1878, 49). Questa considerazione di Carnot lo portò a considerare l'ipotesi della equivalenza del calore e del lavoro meccanico e così a determinare *J*. Allora, in questa ipotesi, il calore assorbito nell'espansione isoterma sarà uguale al lavoro termico prodotto dalla trasformazione isoterma. Cioè $\Delta q = \int_1^2 pdV = p\,\Delta V$. Confrontando il calore specifico a pressione costante[6] ed il lavoro termico dato dalla espansione isoterma di cui sopra, uniti ad opportuni calcoli – che per brevità omettiamo – Hoyer ottiene una buona approssimazione dell'equivalente meccanico del calore $1000kg = 2.697Kcal$. Allora egli domanda:

> *Comment la théorie de Carnot, quoique basée sur la conservation de la chaleur, pouvait-elle en principe fournir une valeur satisfaisant de l'equivalent mécanique de la chaleur ?* [corsivo dell'autore] (Hoyer U. 1976, 223, op. cit.).

Secondo il moderno primo principio, è l'energia interna, non il calore, che si conserva durante un ciclo. Perciò nel processo *1-2-4* si ha: $0 = U_{12} + U_{24} + U_{41} = Q_{12} - L_{12} + Q_{24} - L_{24} - L_{41}$ da cui, essendo $\oint dU = 0$, si può scrivere

$$\int_1^2 dq + \int_2^4 dq = \oint pdV$$

oppure

$$\int_1^2 dq = \int_4^2 dq + \oint pdV\ . \qquad (10)$$

Ora

$$\oint pdV = \frac{1}{2}\Delta p \Delta V \qquad (11)$$

cioè $\oint pdV$ è del secondo ordine rispetto a $\Delta p$ (o rispetto a $\Delta V$). D'altra parte, per il percorso *1-2-3-4* e considerando sempre il primo principio si ha:

$$\oint dU = \oint dQ + \oint pdV$$

[6] Si noti che nel testo delle *Réflexions* (Carnot S. 1978, 46) Sadi Carnot cita le esperienze di Albert Delaroche (1781-1860) e Jacques Bérard (1779-1869) i quali avevano ottenuto che il calore specifico a pressione costante fosse pari a $c_P = \Delta q = \int_4^2 dq = 0.267\ kcal;\ (m=1kg)$.

cioè

$$0 = U_{12} + U_{23} + U_{34} + U_{41} = Q_{12} - L_{12} - L_{23} + Q_{34} - L_{34} - L_{41}$$

da cui

$$\int_1^2 dq - \int_1^2 dL - \int_2^3 dL + \int_3^4 dq - \int_3^4 dL - \int_4^1 dL = 0$$

$$\int_1^2 dq + \int_3^4 dq = \oint dL \tag{12}$$

ma per la (10) possiamo scrivere

$$\oint_{1234} dL = \oint_{124} dL + \oint_{234} dL = \frac{1}{2}\Delta p \Delta V + \frac{1}{2}\Delta p \Delta V$$

da cui sostituendo in (12) otteniamo:

$$\int_1^2 dq + \int_3^4 dq = \Delta p \Delta V \tag{13}$$

Dall'applicazione del secondo principio si ha che la variazione di entropia deve essere calcolata nel ciclo *1-2-3-4* solo sui processi isotermi, poiché, nel ciclo reversibile che dà $\Delta p \Delta V$ , essa è zero. Allora, trascurando i termini di ordine superiore, si ha:

$$\frac{1}{T}\int_1^2 dq = \frac{1}{T - \Delta T}\int_4^3 dq \tag{14}$$

e sviluppando in serie il secondo membro, si ottiene:

$$\frac{1}{T}\int_1^2 dq = \frac{1}{T}\left(1 + \frac{\Delta T}{T} + ......\right)\int_4^3 dq \tag{15}$$

Da cui segue che:

$$\frac{1}{T}\int_1^2 dq = \frac{1}{T}\int_4^3 dq + \frac{1}{T}\frac{\Delta T}{T}\int_4^3 dq + ...; \tag{16}$$

Se trascuriamo le quantità superiori al 2° ordine, possiamo scrivere:

$$\int_1^2 dq = \int_3^4 dq + \frac{\Delta T}{T}\int_4^3 dq \, ,$$

e usando la (13) otteniamo:

$$\Delta A = p \Delta V = \frac{1}{T} \Delta T \Delta q \tag{17}$$

Il che è in completo accordo con il lavoro meccanico per unità di calore. Cosicché:

> - [Ammettendo l'ipotesi della fattorizzazione] *La théorie du travail mécanique, produit dans la machine de Carnot exprimé sous forme analytique l'équation (13), est une deuxième approximation des deux principes de la thermodynamique.* Des deus thèses précédentes résultent deux autres:
> - *La théorie* [del calorico] *de Carnot est absolument correcte au sens de la thermodynamique pourvu que l'on considère des réversibles infinitésimaux.*
> - *La théorie* [del calorico] *de Carnot est un exemple du progrès des sciences se développant par approximation* [corsivo dell'autore]. (Hoyer U. 1976. 226, op. cit.)

Adesso ritorniamo al risultato generale di Reech. Accogliendo il suggerimento di Hoyer di considerare le prime approssimazioni si può giungere alla teoria moderna dell'equivalenza. Dalla conclusione di Reech si giunge subito a $dL/dq = \Gamma + q d\Gamma/dq$; intuendola come sviluppo in serie, analogamente a come ha operato Hoyer; ci si può fermare al primo termine, da intendere per trasformazioni infinitesime come costante; e allora si ottiene la teoria moderna $dL/dq = \Gamma = cost.$

**BIBLIOGRAFIA ESSENZIALE**

Carnot, Sadi (1978). *Réflexions sur la puissance motrice du feu sur les machinés propre à dèvelopper cette puissance,* édition critique par Fox Robert, Vrin J., Paris; trad. ital.: 1988. *La potenza motrice del fuoco* (a cura di) Jannamorelli B., Enea, Roma, 1992. *Riflessioni sulla potenza motrice del fuoco*, Bollati Boringhieri, Torino; 1996. *Riflessioni sulla potenza motrice del fuoco*, (a cura di) Jannamorelli B., CUEN, Napoli; v. anche *Recherche d'une formule propre à représenter la puissance motrice de la vapeur d'eau,* in Carnot S. 1978, op. cit., 223-234.

Hoyer, Ulrich (1976): "La théorie de Carnot première et seconde approximations de la thermodynamique" in Taton A. (ed.), op. cit., 221-228.

Mach, Ernst (1986). *Principles of Theory of Heat,* B. McGuinnes (ed.), vol. 17, 306-311; tit. orig.: *Die Prinzipen Waermelhere,* Von J., (4° edizione 1923).

Pisano, Raffaele (2003). "Il ciclo di S. Carnot e la Pila di A. Volta", in *Atti del XXIII Congresso Nazionale di Storia della Fisica e dell'Astronomia*, 327-348.

Pisano, Raffaele (2005). "Mathematics of logics or Logic of mathematics. Critical problems in the History of Science", in *The Bulletin Symbolic Logic*, A. R. Blass (ed.), in press.

Reech, Ferdnand (1853). "Théorie général des effets dynamiques de la Chaleur", *Journal de Mathématiques pures et appliquées*, Tome XVIII, 357-378.