

# IL CICLO DI SADI CARNOT E LA PILA DI ALESSANDRO VOLTA

RAFFAELE PISANO

Università di Napoli

In questo articolo indago sull'origine dell'idea di ciclo in S. Carnot seguendo l'ipotesi di una analogia col circuito elettrico della pila di A. Volta. Eseguo, dapprima, un'analisi storica della teoria dei fenomeni termici di quel tempo e una interpretazione delle *Réflexions sur la Puissance Motrice du Feu* per mostrare i passi del testo in cui S. Carnot fa riferimento alla pila di Volta. Poi, proseguo con una comparazione dal punto di vista dei loro concetti fondamentali tra la teoria della termodinamica di Sadi Carnot e quella dell'elettricità. Proporrò un'analogia tra il ciclo di Carnot e il percorso ciclico della corrente  $I$  nella pila di Volta, la quale corrente (tra i due potenziali) corrisponde al flusso del calorico che fluisce tra i due termostati di due macchine termiche reversibili accoppiate di S. Carnot. In più, presenterò alcune analogie tra fenomeni elettrici e motori termici: esse sono suggerite da Mach (1896), Schmid (1984) e Fuchs (1986). In conclusione presenterò una visione globale di tutti i collegamenti possibili e ne discuterò la compatibilità.

## 1. Analisi storica

È noto che, il concetto di ciclo espresso da S. Carnot (1796-1832) nelle *Réflexions sur la Puissance Motrice du Feu* del 1824 (nel seguito *Réflexions*) non ha precedenti importanti nella teoria fisica fino al XIX sec. È vero che il padre Lazare (1753-1823) parla dello stato di un sistema meccanico che torna alla situazione iniziale (con le eventuali molle interne riportate alla tensione iniziale (Scott, pp. 82-103; pp. 212-241); e anche Poisson (1781-1840) nel suo *Traité de Mécanique* parla di un ciclo (Poisson 1823, pp. 5-16; Poisson 1833 (II), pp. 552-554; v. anche Truesdell 1973 pp. 36-38; Truesdell 1976 pp. 208-235). Ma sono precedenti occasionali, che non sembrano aver fatto da idea guida a S. Carnot. Dunque, è naturale chiedersi: da dove poteva nascere l'idea di ciclo? Nella riflessione sui motori fin allora nessuno li aveva considerati teoricamente secondo cicli (Watt aveva proposto un ciclo di operazioni di funzionamento di tutto il motore, ma non dell'agente; per il quale egli aveva proposto solo un prolungamento della espansione isoterma con una fase di espansione adiabatica; queste sono solo due delle quattro fasi del ciclo di Carnot). Allora c'è da chiedersi: poteva il concetto di ciclo nella teoria di Sadi Carnot venire dal funzionamento tipicamente ciclico della corrente elettrica nella pila di Volta (1745-1827)?

Thomas S. Kuhn (1922-1996) nella «scoperta simultanea» (Kuhn 1959) indaga sulla storia della formulazione della legge di conservazione dell'energia e afferma:

The ability of conversion process resulted principally from the stream of discoveries the flowed from Volta's invention of the battery in 1800 (Kuhn 1959, p. 323, r. 24).

Più avanti egli argomenta sul fatto che le formulazioni di nuove idee, sono rese possibili grazie al contributo talvolta «simultaneo», di scienziati e studi di diversa formazione culturale e scientifica; a tale proposito Kuhn citando Mary Sommerville (1780-1872) in *On the Connexion of the Physical Science* del 1832 scrive:

«The progress of modern science» she said in her preface, «especially within the last five years, has been remarkable for a tendency to [...] unite detached branches [of science, so that today] [...] there exists such a bond of union, that proficiency cannot be attained in any one branch without a knowledge of others». Mrs. Sommerville's remake isolates the «new look» that physical science had acquired between 1800 and 1835 (Kuhn 1959, p. 324, r. 27).

Nel seguito elencherò cinque fatti che suggeriscono un'analogia tra i fenomeni elettrici nella pila di Volta e quelli termodinamici nel ciclo di Sadi Carnot:

1) Sadi Carnot cita la pila di Volta in una lunga nota nelle *Réflexions sur la Puissance Motrice du Feu* del 1824 (Carnot 1978, nel seguito *Réflexions*), nella n. 1, p. 21. Egli ragiona sull'impossibilità del moto perpetuo e sente la necessità di considerarlo valido anche per i fenomeni elettrici. Questa discussione era di interesse generale, perché quando Volta inventò la sua pila, sostenne ripetutamente di aver trovato il moto perpetuo (lo poté fare poiché l'effetto Volta, origine della *f.e.m.*, fu spiegato più di un secolo dopo l'invenzione della pila).

2) Così come era in uso in quei tempi, S. Carnot chiama la pila di Volta, «appareil électromoteur» – apparecchio elettro-motore (Carnot 1978, p. 21, n. 1, r. 11). Su questo punto Volta scrisse:

E anzitutto, quanto al senso del tatto: se [...] io stabilisco da una parte una buona comunicazione con una estremità del mio apparecchio *elettro-motore* (bisogna dare dei nomi nuovi agli apparecchi nuovi, non solo per la forma, ma anche per gli effetti o per il principio da cui essi dipendono) (Volta, *Opere Scelte*, pp. 526-527, r. 36).

Si noti che al tempo di Sadi Carnot si conosceva solo questo tipo di *motore*, oltre quello termico. Oggi sappiamo che la pila è, effettivamente, un dispositivo che trasforma l'energia chimica in energia elettrica; così come la macchina termica di S. Carnot è un dispositivo che trasforma calore (energia termica) in lavoro.

3) L'invenzione della pila di Volta aveva compiuto un cambiamento scientifico, oltre che sociale-tecnologico. Essa aveva fatto nascere (assieme alla precedente invenzione della bottiglia di Leyda di Peter Musschembroek, che la costruì nel 1745) la corrente elettrica (Brown, pp. 61-103) allora concepita come un fluido analogo al fluido calorico per i fenomeni termici.

Nel *Saggio teorico e sperimentale di elettricità* (in Sebastiani, pp. 135-136.) Volta aveva sottolineato la analogia tra i due fluidi:

Ciò che presuppor possiamo, e in che convengono tutti i fisici, è che il fluido elettrico molta analogia ha con il fuoco, e varii effetti produce simili a quelli del fuoco; onde fuoco elettrico egualmente che fluido elettrico si è convenuto chiamarlo, avvenga che non poche

differenze nel modo suo d'agire ne presenti, che lo specificano e ce lo fanno distinguere dal fuoco comune [...]. Chi non sarà colpito da così bella analogia, per cui l'elettricità porta del lume alla novella dottrina del calore, e ne riceve a vicenda? Parlo della dottrina del calore [...] di cui Black e Wilcke colle stupende loro scoperte han gettato semi, e che è stata ultimamente promossa da Crawford [si riferisce al suo lavoro di Crawford dal titolo *Animal heat*] dietro le esperienze de dr. Irvine. Seguendo questa analogia [...] (Volta citato Sebastiani, pp. 135-136, r. 11).

In più, S. Carnot sembra echeggiare le parole di Volta quando, all'ultimo momento – e senza ragioni plausibili – cancella la parola «Chaleur» dal titolo della sua opera e la sostituisce con l'arcaica parola «feu» (Carnot 1978, p. 1, nota a.).

4) Inoltre, le *Réflexions* di Sadi Carnot si basano sul concetto di «ristabilimento dell'equilibrio<sup>1</sup> nel calorico»; anche il padre Lazare Carnot, nella teoria delle macchine meccaniche (Carnot L. 1782), aveva focalizzato l'attenzione sull'equilibrio come la situazione teoricamente più importante per la dinamica. Per esprimere tale concetto, S. Carnot usa frasi doppiamente negate (FDN) appartenenti alla logica non-classica (FDN: 8, 15, 31, 45; le FDN citate in questo scritto sono in: S. Carnot 1978, pp. 1-112; Drago e Pisano, pp. 195-217; oltre le frasi p. 9. r. 10, p. 10 r. 7, p. 10 r. 10, p. 12 r. 3, p. 14 r. 2, p. 14 r. 15, p. 16 r. 17, p. 17 r. 1, p. 23 r. 5, p. 26 n. 1, r. 2). Un numero così alto di FDN conferma che Sadi Carnot vuole esprimere un concetto che egli ritiene fondamentale per lo sviluppo della sua teoria. In particolare, Sadi Carnot, più volte nelle *Réflexions* (FDN 9, 31 (=33=34), 32, 35 (=36), 37, 40, 41, 42, 43, 44, 45) sostiene che il lavoro della macchina termica dipende dalla presenza di un  $\Delta T \neq 0$ ; per ottenere lavoro occorre «ristabilire l'equilibrio del calorico». Prima di Volta, Galvani, (1737-1798) affermava che, in un animale morto (la famosa rana), un'elettricità intrinseca era già presente in stato di «disequilibrio»; i conduttori esterni inducevano le contrazioni dei muscoli delle rane, permettendo così, il flusso di tale elettricità anche internamente all'animale; la quale secondo Galvani, era accumulata principalmente nel muscolo della rana. Allora è possibile che Sadi Carnot può avere collegato il concetto di dis-equilibrio della teoria di Galvani con quello dello squilibrio del calorico nella teoria sulle macchine termiche.

In effetti, entrambi, la macchina termica e la pila di Volta, sono dispositivi costituiti da un «fluido» che circola tra due potenziali di diverso valore. Quindi il paragone tra i due tipi di motore era naturale.

5) Aggiungo un'ipotesi interpretativa generale che può spiegare com'è nato storicamente il concetto di ciclo nell'autore delle *Réflexions*. Sadi Carnot sviluppò il lavoro sulle macchine termiche in un tempo incredibilmente breve: non più di tre anni. È allora ragionevole supporre che fu piuttosto il padre Lazare a concepire l'ambizioso progetto di generalizzare la sua teoria sulle macchine meccaniche (Car-

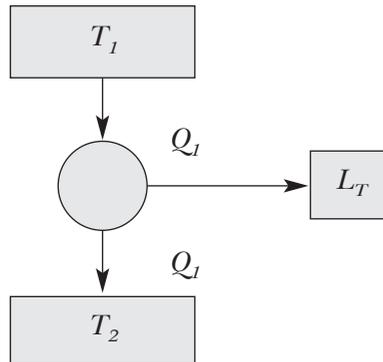
<sup>1</sup> Si noti che il concetto di equilibrio termico era stato introdotto molto prima di Sadi Carnot. Ad esempio già nel 1700, Black, l'inventore del calorimetro, sosteneva che se due corpi sono in contatto (oggi diciamo in contatto termico) accade che il calore fluisce (fuori) dal corpo nel quale l'intensità (temperatura) è più alta, al corpo nel quale l'intensità è più bassa; il flusso cessa quando il calore ha la stessa intensità in entrambi i corpi, cioè, quando entrambi i corpi sono alla stessa temperatura. Black chiama questo evento «uno stato di equilibrio termico tra i due corpi».

not L. 1782; Carnot L. 1813), estendendola a quelle termiche; e che avendo scritto una bozza di lavoro sulla termodinamica, la trasmise al figlio, quando questi, nel 1820, andò a visitarlo a Magdeburgo. Cosicché, Sadi Carnot fornì un seguito al lavoro del padre, sia pure con risultati di portata straordinaria. In questa sequenza è ipotizzabile che sia stato Lazare Carnot, piuttosto che Sadi, ad aver avuto per primo l'idea di ciclo per le macchine termiche. Questa idea poté essere concepita nel momento in cui Lazare assistette alle esperienze sulla pila (che comporta un percorso ciclico della corrente elettrica) che Alessandro Volta presentò, nel 1799, alla corte di Napoleone (Grattan-Guinness 1990, p. 491); infatti, Lazare Carnot era sempre presente alle presentazioni delle nuove invenzioni tecnologiche e ne era un grande propugnatore (Reinhard). Egli forse ne è stato così impressionato che poi ha sottolineato al figlio l'importanza di quell'apparato, tanto da dargli il suggerimento dei primi cicli nelle *Réflexions*.

## 2. Analisi comparativa: la pila di Volta e la macchina termica di S. Carnot

Si tratta, allora, di studiare quali analogie con i fenomeni elettrici possano avere guidato S. Carnot nella sua idea di ciclo nelle *Réflexions*. Qui, tento un'analisi comparativa tra il funzionamento (percorso) ciclico della pila di Volta e il funzionamento della macchina (ciclica) termica di Sadi Carnot, e quindi tra le grandezze (e azioni) fisiche che intervengono nel ciclo termico e nella pila di Volta.

*Analogia tra le macchine e analogia dello spazio percorso dai due fluidi.* Lo schema classico di una macchina termica operante ciclicamente è il seguente:



Come già detto, nelle *Réflexions*, S. Carnot scrive che vuole ristabilire l'equilibrio del calorico e afferma che lo può compiere in ogni ciclo termico che fa passare il calore da una temperatura a un'altra. Secondo la teoria del calorico la macchina termica di Carnot, il cui fluido  $Q$  scorre dalla temperatura  $T_1$  alla temperatura  $T_2$  ( $T_1 > T_2$ ), ha una caratteristica peculiare: al termine del processo di produzione (o di assorbimento) del lavoro, il fluido ritorna alla temperatura di partenza; cioè è possibile ri-iniziare uno *squilibrio termico* che riporta il calorico a  $T_1$ ; ne seguirà una

produzione di lavoro che ri-parte dalla sorgente a temperatura  $T_1$ . Ma anche senza l'ipotesi del calorico si può notare che per avere una circolazione del calore occorre riportarlo alla temperatura  $T_2$ , e lo si può fare con una macchina termica reversibile tra le stesse temperature; in più, il calore non si perde nell'ambiente. Quindi due macchine termiche reversibili e accoppiate permettono il circolo del calore tra le due sorgenti praticamente all'infinito. Questo fatto corrisponde al movimento ciclico del fluido elettrico nel circuito della pila (sia quello esterno che quello interno). La corrispondenza porta a collegare la *f.e.m.* con il  $\Delta T$  e il calore  $Q$  con la carica elettrica in moto  $q$ .

La pila di Volta<sup>2</sup> è costituita da coppie di dischi di rame e zinco alternati da un panno di lana imbevuto di acqua salata o acidulata (elettrolito  $H_2SO_4$ ) secondo la successione rame-zinco-soluzione-rame... Possiamo considerare la pila di Volta schematizzata in Fig. 1, come un motore elettrico che lavora con due potenziali elettrici tra i quali scorre un fluido elettrico che compie un percorso ciclico composto di un tratto esterno ( $Cu|Zn$ ) e uno interno ( $Zn|Sol. + Sol. + Sol.|Cu$ ):

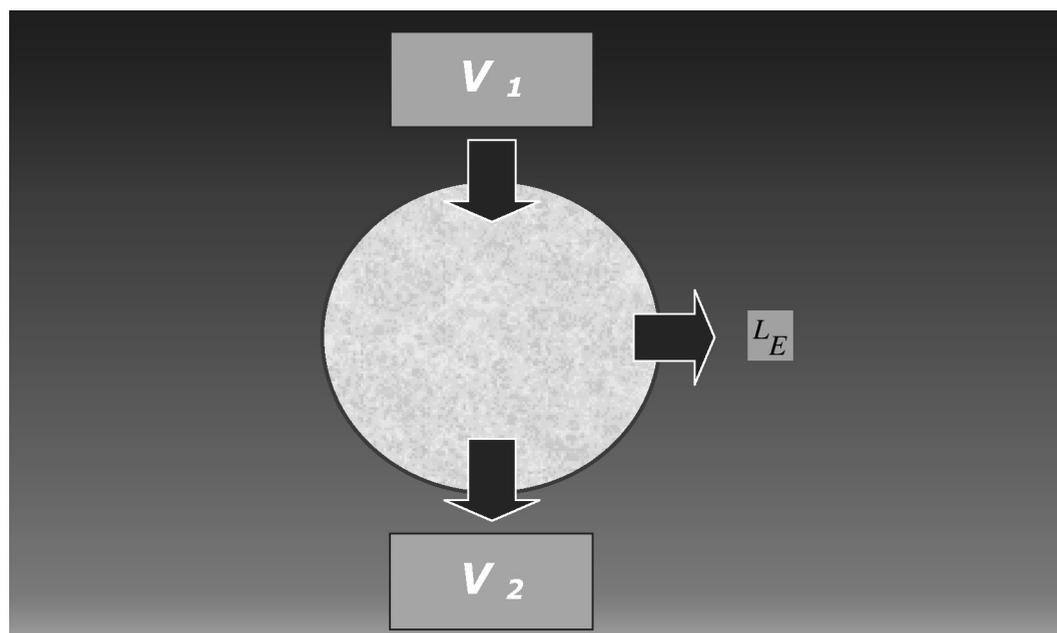


Fig. 1 Interpretazione del funzionamento della pila di A. Volta in cui i fenomeni fisico-chimico ciclici avvengono in parallelo.

<sup>2</sup> Nella schematizzazione moderna della pila di Volta, si dovrebbero studiare anche tutte le *d.d.p.* che occorrono tra tutte le coppie ioniche che fluiscono nella soluzione (prima che esse giungano ai rispettivi elettrodi). Tuttavia, assumendo l'ipotesi esemplificativa che nella soluzione siano presenti solo due specie ioniche di carica opposta (e che, nella soluzione, esse si muovano ordinatamente), possiamo considerare un'unica *d.d.p.*, (per ipotesi) costante per tutte le coppie (delle due specie) di cariche presenti nella soluzione; occorre anche ipotizzare che nella soluzione acidulata non avvengano altri fenomeni di disturbo come ad esempio quelli di sovratensione (Kortum, pp. 264-270; Harned, pp. 297-325).

In più, alla pila di Volta, intesa come motore elettrico, possiamo *adattare* il secondo principio della termodinamica secondo Kelvin:

Non è possibile costruire una pila di Volta, operante solo con un elettrodo (potenziale), il cui unico risultato sia la conversione di energia chimica in lavoro elettrico; occorre anche l'altro elettrodo (potenziale), che, dopo la produzione di  $L_E$ , assorbe la restante energia chimica in eccesso.

*Analogia tra il ciclo del fluido elettrico e il ciclo sugli stati termici...* Ora, consideriamo nel motore termico il ciclo compiuto dallo stato del sistema termico; esso è composto da quattro trasformazioni. In effetti nella pila sussistono pure quattro passaggi, ma contemporanei.

Per avere un analogo termico preciso occorre considerare un motore non monocilindrico, ma quadri-cilindrico (Fig. 2): qui tutte e quattro le fasi avvengono contemporaneamente, così come la corrente elettrica scorre contemporaneamente nel circuito esterno e quello interno e anche nelle trasformazioni agli elettrodi.

È noto che il ciclo termico di Carnot è costituito da quattro trasformazioni fisiche, a due a due alternate. Nella pila di Volta si potevano pensare quattro passaggi (che oggi sappiamo effettivamente esserci) che sono delle azioni di tipo chimico-fisico (produzione e annichilazione di ioni e moti nella soluzione e nel filo conduttore) dovute al passaggio delle cariche elettriche:

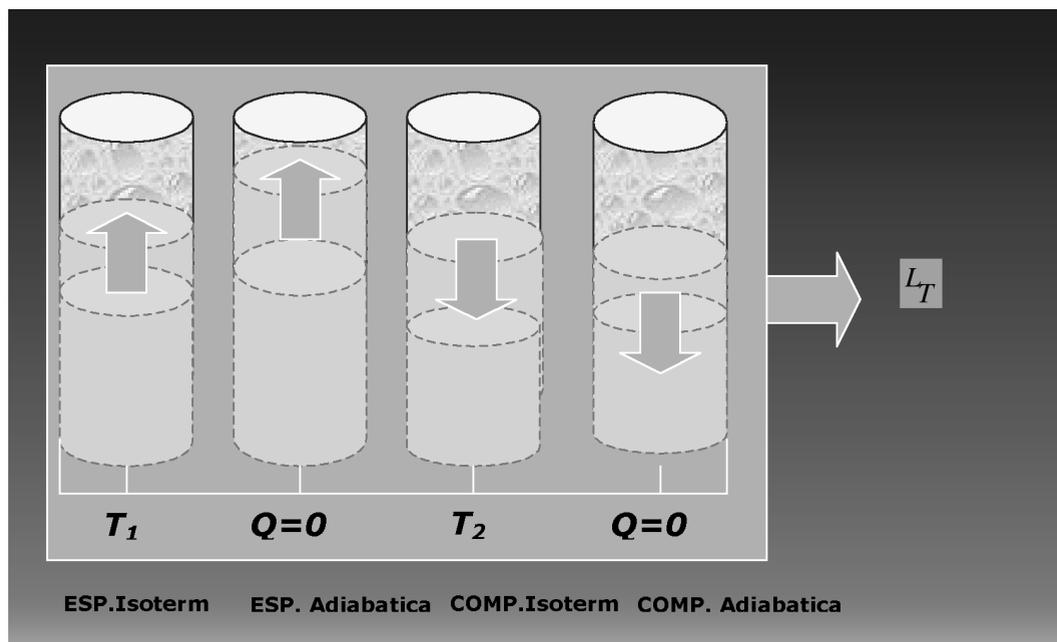


Fig. 2 Interpretazione del motore termico di S. Carnot in cui le quattro trasformazioni avvengono in parallelo.

Tab. 1 Le quattro fasi del ciclo elettrico nella pila di Volta: analogia con la macchina di S. Carnot.

| Fase | Azioni fisiche nel ciclo elettrico quando tra gli elettrodi esterni passa corrente elettrica | Tipo di percorso   | Analoghe fasi termodinamiche nella macchina di S. Carnot |
|------|--|--|--|
| 1    | Le cariche $q$ si spostano dallo Zn  | Passaggio metallo-soluzione                                | Trasformazione adiabatica                                |
| 2    | Le cariche $q$ si spostano nella soluzione   | Percorso interno alla soluzione, ma esterno agli elettrodi | Trasformazione isoterma                                  |
| 3    | Le cariche $q$ entrano nel Cu  | Passaggio soluzione-metallo                                | Trasformazione adiabatica                                |
| 4    | Le cariche $q$ si spostano dallo Cu al Zn  | Percorso esterno tra i due elettrodi                       | Trasformazione isoterma                                  |

Allo stesso modo si può ripetere anche il principio di Clausius:

Non è possibile costruire una pila di Volta, il cui scopo sia il passaggio spontaneo di un fluido (corrente) elettrico – tra le coppie di dischi di rame e zinco alternati – da un potenziale di valore inferiore a uno di valore superiore.

*Analogia tra il lavoro termico e il lavoro elettrico.* Come esposto nel paragrafo primo, Sadi Carnot sostiene che per ottenere lavoro, non nullo, occorre (oltre che un fluido calorico, anche) un  $\Delta T \neq 0$  (tra i termostati). Anche nella pila di Volta, per ottenere lavoro non nullo è necessario un  $\Delta V \neq 0$  (tra i potenziali). Il lavoro prodotto dalla macchina termica  $L_T$  di S. Carnot (che usa come agente il gas) è dato da:

$$L = FS \quad (1)$$

La (1) si può scrivere come:

$$F_T \Delta S = P A \Delta S = L_T = p \Delta V \quad (2)$$

in cui  $P$  è la pressione sul pistone e  $A$  l'area dello stesso. La (2) ha una analoga formula nel lavoro prodotto dal campo elettrico  $L_E$  nella pila di Volta, cioè il lavoro per spostare le cariche da un potenziale all'altro:  $\Delta V = V_2 - V_1$  (Fig. 1):

$$L_E = q \Delta V = \Delta V I t \quad (3)$$

Nel ciclo della macchina termica di Carnot, il lavoro termico è dovuto ai contributi dei lavori calcolati solo sulle due isoterme; infatti si è dimostrato che S. Carnot giunse fortunatamente (oggi il risultato è dovuto per il primo principio della termodinamica), a non considerare i lavori delle due trasformazioni adiabatiche poi-

ché essi sono uguali e opposti e pertanto (nel ciclo) si elidono (Drago e Pisano, *AHES*; Pisano R. 2000, pp. 205-230). Raccogliendo tutti gli elementi della analogia, può essere ragionevole costruire un parallelo teorico come indicato nella seguente tabella 2 che sintetizza le grandezze fisiche corrispondenti tra la macchina termica di S. Carnot in termodinamica e la pila di A. Volta nell'elettricità:

Tab. 2 Le grandezze fisiche termodinamiche e le loro corrispondenze con grandezze elettriche nella pila di Volta.

| Termodinamica  | Elettricità   |
|--|---|
| Macchina termica intesa globalmente:<br>termostati, calore $Q$ , $\Delta T \neq 0$ , 4 fasi  | Pila di Volta intesa globalmente:<br>elettrodi, fluido elettrico $q$ , <i>f.e.m.</i> , 4 fasi   |
| tra i termostati = $T_2 - T_1$   | $F.e.m. = (d.d.p. \text{ tra gli elettrodi Zn e Cu}) + (d.d.p. \text{ tra Zn e sol.}) + (d.d.p. \text{ tra sol. e sol.}) + (d.d.p. \text{ tra sol. e Cu}) = \Delta V V_2 - V_1$   |
| $L_T = p\Delta V$  | $L_E = q\Delta V = \Delta V It$   |
| Calore $Q$   | Corrente $I$ (cariche elettriche in moto)   |
| Un Ciclo termico a 4 fasi:   | Un Ciclo elettrico a 4 fasi:  |
| 1) Una trasformazione adiabatica   | 1) Le cariche si spostano dallo Zn (int.)   |
| 2) Una trasformazione isoterma   | 2) Le cariche si spostano nella soluzione (int.)  |
| 3) Una trasformazione adiabatica   | 3) Le cariche entrano nel Cu (int.)   |
| 4) Una trasformazione isoterma   | 4) Le cariche si spostano dal Cu allo Zn (est.)   |
| Per ottenere $L$ occorre   | Per ottenere $L_E$ occorre  |
| <ul style="list-style-type: none"> <li>• Un <math>\Delta T \neq 0</math></li> <li>• La cessione di calore da uno dei termostati</li> <li>• L'assorbimento di calore da parte dell'altro</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Una <i>d.d.p.</i> esterna tra gli elettrodi</li> <li>• Percorso interno compiuto dalle dissociazioni in ioni che accadono sulle superfici di contatto tra la soluzione e i due metalli, e nella soluzione</li> <li>• La cessione di cariche da un metallo e l'assorbimento delle stesse da parte dell'altro metallo</li> </ul> |

### 3. Analogia tra termodinamica ed elettrostatica secondo Ernst Mach

Si può ipotizzare che a S. Carnot l'analogia poteva essere utile, almeno per un indirizzo generico dei suoi pensieri scientifici. Ma la teorizzazione di allora sulla pila e sull'elettricità era scarsa. Allora si potrebbe chiedere se alla luce dei moderni risultati sui fenomeni elettrici, l'analogia poteva proseguire? Vediamo in proposito alcuni studi.

Nel 1896, E. Mach (1838-1916) nel suo libro sulla termodinamica (Mach 1986, pp. 306-311), a proposito dell'idea di ciclo che ha costituito lo strumento di ragionamento nella teoria di S. 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 a immaginare processi ciclici analoghi per qualsiasi altro evento (Mach [1896] 1986, p. 308, r. 10).

Infatti, sulla generalità a livello teorico sul ciclo di S. Carnot, Mach afferma:

Se la parte  $W$  di un tipo di energia  $W+$   $W$  di potenziale  $V$  viene trasformata in una o molte forme, la parte rimanente  $W$  subisce una caduta di potenziale fino a  $V$ , e vale l'equazione  $(W+ W^{\prime})/V^{\prime} -W/V = 0$ . Da questa equazione seguono le altre operazioni a essa connesse (Mach 1986, p. 308, r. 5).

Il che traduce la formula valida per il ciclo di Carnot<sup>3</sup>:

$$\frac{(Q_2 + q)}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} = \frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} = \Delta S = 0; \tag{4}$$

dove si noti che egli fa uso del primo principio della termodinamica, poiché il lavoro è dato dalla scomparsa di  $Q'(W')$ . Egli, quindi, ritiene che mediante il ciclo di S. Carnot si possono interpretare altri sistemi fisici che appartengono a teorie fisiche molto diverse: ad esempio alla meccanica oppure all'elettrostatica. Infatti, Mach descrive due «analogie» abbastanza indicative e immediate del ciclo termico di S. Carnot. La prima è quella di Zeuner (Mach [1896] 1986, pp. 275-276, pp. 306-309), e riguarda la meccanica dei fluidi; la seconda è dello stesso Mach e riguarda l'elettrostatica (Mach [1896] 1986, pp. 309-311). Vediamo la seconda.

Nel ciclo della macchina elettrostatica di Mach (Fig. 3) una sfera metallica espandibile si dilata o si contrae tra due condensatori, a potenziali  $V_1$  e  $V_2$ :

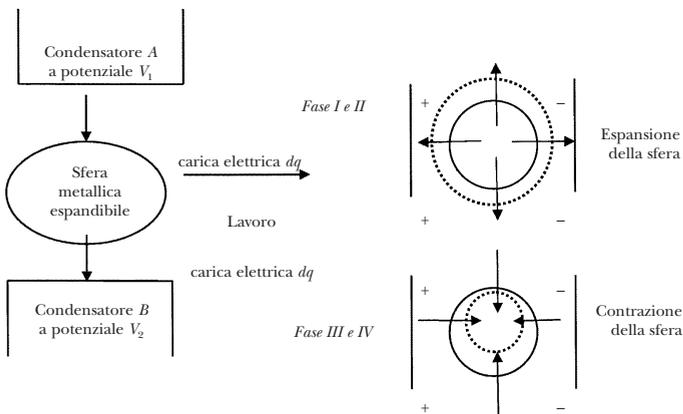


Fig. 3 Macchina elettrostatica ciclica di Mach.

<sup>3</sup> Per coerenza di esposizione alle lettere  $W$  e  $V$  della citazione di Mach ho sostituito rispettivamente le lettere  $Q$  e  $T$ .

Di seguito nella tabella 3 sintetizzo le fasi del ciclo di Mach e le confronto con quelle del ciclo di Carnot:

Tab. 3 Le fasi del ciclo di Mach e quelle del ciclo di S. Carnot.

| Fasi del ciclo elettrostatico di Mach   | Fasi del ciclo termico di S. Carnot |
|---|-------------------------------------|
| 1° fase: dal condensatore $A$ , che è a potenziale costante $V_1$ , la sfera metallica riceve carica elettrica $\Delta q$ espandendosi a causa delle repulsioni elettriche. | Trasformazione Isoterma             |
| 2° fase: isolata la sfera, essa continua la sua espansione fino al potenziale $V_2$ .   | Trasformazione Adiabatica           |
| 3° fase: facendola entrare nel condensatore $B$ , la sfera si contrae a potenziale costante $V_2$ , cedendogli $\Delta q$   | Trasformazione Isoterma             |
| 4° fase: isolata la sfera, essa continua la contrazione fino a raggiungere il potenziale $V_1$ .  | Trasformazione Adiabatica           |

Quindi, per il ciclo nella sfera metallica e nel ciclo di S. Carnot valgono (per entrambi i casi, e tenendo conto del primo principio):

$$\frac{\left(\frac{\Delta q V_1}{2}\right)}{V_1} = \frac{\left(\frac{\Delta q V_2}{2}\right)}{V_2} \approx \frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2} \quad (5)$$

e il rendimento risulta essere:

$$\eta = \frac{\frac{\Delta q(V_2 - V_1)}{2}}{\frac{\Delta q V_2}{2}} = \frac{(V_2 - V_1)}{V_2} \approx \frac{L}{Q_1} = \frac{(T_2 - T_1)}{T_2} \quad (6)$$

Nella seguente tabella 4 elenco le corrispondenze che Mach stabilisce tra grandezze termiche e grandezze elettrostatiche:

Tab. 4 Corrispondenza tra le grandezze fisiche termodinamiche e le grandezze del ciclo elettrostatico di Mach.

| Termodinamica                    | Macchina elettrostatica di Mach       |
|----------------------------------|---------------------------------------|
| $T_1$                            | $V_1$                                 |
| $T_2$                            | $V_2$                                 |
| $2 \frac{Q}{T} = 2 \Delta S$     | $\left( \frac{\Delta q V}{2} \right)$ |
| $Q_1$                            | $\Delta q V_1/2$                      |
| $Q_2$                            | $\Delta q V_2/2$                      |
| $L$                              | $\Delta q(V_1 - V_2)/2$               |
| $\eta = \frac{(T_2 - T_1)}{T_2}$ | $\eta = \frac{(V_2 - V_1)}{V_2}$      |

In definitiva abbiamo un preciso legame tra le grandezze delle due teorie. Ma nella tabella 4, le due quantità di carica elettrica indicate da Mach sono diverse e le quantità di calore cedute e assorbite sono diverse. Ciò è contrario alla teoria del calorico ed è conforme alla teoria moderna del calore. Quindi, l'analogia di cui sopra sarebbe stata utile per S. Carnot, solo se questi (secondo il dubbio espresso nella sua nota: Carnot S. 1978, pp. 73-79) avesse abbandonato la teoria del calorico.

Inoltre, occorre notare che il contributo di Mach riguarda l'elettrostatica, mentre per lo scopo che si prefigge questo scritto serve il legame tra termodinamica e la corrente elettrica. Ma, come in termodinamica Sadi Carnot usa il calore entrante nella macchina e uscente dalla macchina, così Mach tratta un ciclo compiuto da quantità di carica elettrica entranti nella sfera e uscenti dalla sfera; infatti, nella descrizione di Mach, la carica  $\Delta q$  prima esce e poi entra dalla sfera, per poi cadere a potenziale  $V_2$ ; quindi la carica si trasferisce dal condensatore  $A$  al condensatore  $B$  (a parte il tempo e lo spazio); questo trasferimento può essere pensato come una corrente analoga a quella della pila di Volta. Quindi, di fatto, l'analogia di Mach rappresenta una dinamica di cariche elettriche così come il ciclo di S. Carnot rappresenta una dinamica del calore. Quindi l'analogia tra macchina termica di Carnot e pila di Volta poteva proseguire ponendo al posto del calore  $Q$ , la quantità

$\frac{\Delta q V_2}{2}$ , fino a giungere all'entropia; ma uscendo dalla teoria del calorico.

#### 4. L'analogia tra termodinamica ed elettricità secondo Hans U. Fuchs

Studiamo, altre analogie ed esaminiamo se esse erano praticabili da S. Carnot. Una analogia molto suggestiva è suggerita da Fuchs (Fuchs 1986, ma vedi anche Fuchs 1987 e Fuchs 1996). Egli immagina un documento di storia *surrealista* sull'origine della teoria dell'elettricità che sottolinea che questa teoria poteva nascere secondo le stesse tappe storiche della nascita della termodinamica.

Il documento tratta le forze agenti sulle armature parallele di un condensatore piano. (Notiamo che il fenomeno elettrico considerato è essenzialmente diverso da quello di Mach.)

Fuchs sostiene che l'energia (interna)  $E_i$  di questo sistema elettrico può cambiare in due modi: aggiungendo (o rimuovendo) cariche elettriche il che comporta un lavoro  $K$ , e compiendo (o assorbendo) lavoro  $W$  meccanico:

$$dE_i = dK + dW \quad (7)$$

Il che stabilisce il corrispondente del primo principio della termodinamica. Allora Fuchs, surrealisticamente dice che «Clausius» (che notoriamente si occupava di termodinamica, ma che nella favola di Fuchs appare essere uno studioso di elettrotecnica) iniziò a studiare le macchine elettriche (motori). Eseguendo opportuni calcoli (Appendice), per un condensatore ideale ad armature parallele, che da Fuchs sono dati come risultati noti della teoria, si hanno le seguenti equazioni (8) e (9) (nelle quali ho scambiato la lettera  $P$  usata da Fuchs con la lettera  $V$ ). L'equazione di stato per un condensatore piano ad armature parallele è la seguente:

$$Fx^2 = \frac{1}{2} \epsilon_0 AV^2 \quad (8)$$

Nella storia surrealistica di Fuchs la (8) corrisponde concettualmente all'equazione dei gas perfetti  $PV=nRT$ . Inoltre, seguendo la storia, «Clausius» ottenne che, se il condensatore non è più collegato alla batteria, la forza  $F$  tra le armature non dipende dalla distanza  $x$  (purché la distanza resta piccola): distanza e potenziale variano in modo tale da lasciare  $F$  inalterata (Fuchs 1986, p. 907). In seguito, secondo Fuchs, «Clausius» ottenne (immediatamente dall'osservazione appena menzionata) anche l'espressione dell'energia interna di un condensatore piano ad armature parallele:

$$E_i = Fx = \frac{1}{2} \epsilon_0 A(V^2/x) \quad (9)$$

Allora, «Clausius» calcolò il lavoro di un particolare ciclo chiuso di questa macchina le cui armature si possono spostare per piccole distanze. Compose il ciclo mediante due fasi isovoltatiche 2 e 4 (a potenziale costante, per cui,  $F$  e  $x$  variano lungo un'iperbole quadrata) e due fasi anelettriche 1 e 3 (per una fase anelettrica vale  $\Delta K = 0$  e  $F=cost.$ ). Nella Fig. 4 le fasi 1 e 3 sono anelettriche, la fase 2 è isovoltatica a potenziale  $V_2$ , la fase 4 è isovoltatica a potenziale  $V_4$ . Il lavoro prodotto da questa macchina, per definizione come forza per spostamento, può essere calcolato come l'area tratteggiata del diagramma  $F-x$  (forza e distanza) (Fig. 4); per la (9) tale diagramma ha la stessa funzione del diagramma  $P-V$  di Clapéyron in termodinamica:

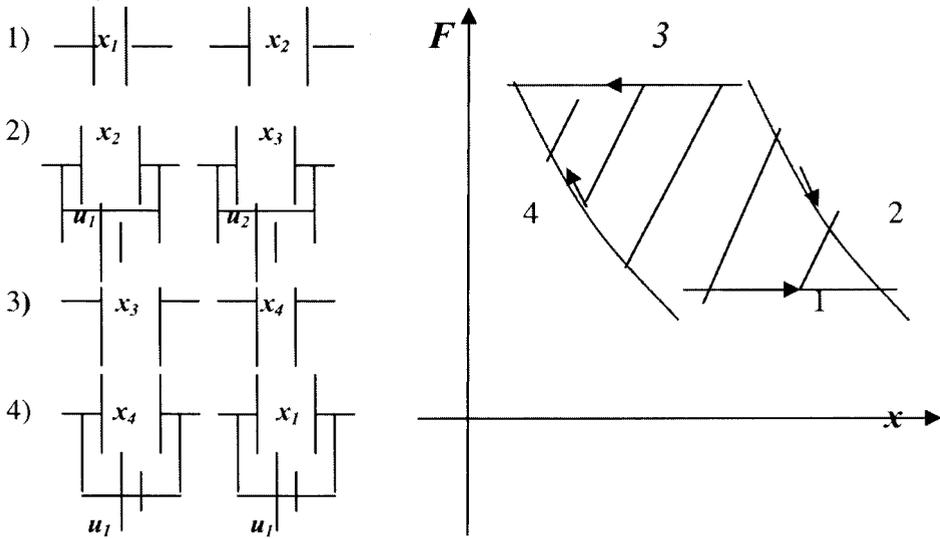


Fig. 4 Una macchina elettrica con ciclo composto da due anelettriche (1 e 3) e da due isovoltatiche (2 e 4) secondo Fuchs.

Si noti che dal primo principio, differenziando la (9) si ottiene:

$$dE_i = \frac{\partial E}{\partial V} dV + \frac{\partial E_i}{\partial x} dx = \epsilon_0 A \frac{V}{x} dV - \frac{1}{2} \epsilon_0 A \frac{V^2}{x^2} dx \quad (10)$$

Ai calcoli di Fuchs occorre notare che nel secondo addendo della (10) manca il termine  $dW = Fdx = \frac{1}{2} \epsilon_0 A \frac{V^2}{x^2} dx$  (con il segno positivo). Includendo tale termine, la (7) sar :

$$dK = \epsilon_0 A \frac{V}{x} dV - \frac{1}{2} \epsilon_0 A \frac{V^2}{x^2} dx - \frac{1}{2} \epsilon_0 A \frac{V^2}{x^2} dx = \epsilon_0 A \frac{V}{x} dV - \epsilon_0 A \frac{V^2}{x^2} dx \quad (11)$$

Da cui si ottengono le seguenti equazioni poste da Fuchs (Fuchs 1986, p. 908, formule (4) e (6)):

- Per le trasformazioni anelettriche:  $dK = 0 \Rightarrow V \approx x$
- Per le trasformazioni isovoltatiche:  $dV = 0 \Rightarrow dK = -\epsilon_0 \frac{AV^2}{x^2} dx$

A questo punto se alla storia surrealista di Fuchs, consideriamo anche il ragionamento di Mach (del precedente paragrafo), si ha che per un ciclo di Carnot vale:

$$\frac{\Delta K_1}{V_1} + \frac{\Delta K_2}{V_2} = 0 \quad (12)$$

Questo risultato potrebbe essere esteso al ciclo di una macchina elettrica scritto nella seguente forma:

$$\Delta\sigma = \oint \frac{\Delta K}{V} = 0 \quad (13)$$

per la quale, nella storia surrealista di Fuchs, «Clausius» chiama la quantità  $\frac{dK}{V}$  «elettricità ridotta». Dalla (13) si ottiene che l'efficienza del ciclo di una macchina elettrica ( $V_2 > V_1$ ) vale:

$$\eta_E = \frac{V_2 - V_1}{V_2} \quad (14)$$

Pertanto  $dK$  che non era un differenziale esatto (infatti, nelle sue precedenti espressioni, anelettrica e isovoltica, il criterio di Schwarz sulle derivate miste non dà l'uguaglianza) chiaramente, diventa un differenziale esatto se è moltiplicato per il fattore integrante  $1/V$ , così come è indicato dalla (13); cioè si ottiene che  $\frac{dK}{V}$  ha una primitiva che è proprio la carica elettrica  $Q$  e quindi si ha che l'integrale ciclico di  $\frac{dK}{V}$  è nullo. Dunque, la quantità che cade tra i due potenziali, è la carica elettrica che, in questo caso, possiamo comparare con la grandezza termodinamica entropia  $\frac{dQ}{T}$ . Questo risultato conferma la precedente analogia.

Di seguito la tabella 5 esprime le corrispondenze tra le grandezze fisiche della termodinamica e dell'elettricità secondo Fuchs.

Tab. 5 Le grandezze fisiche termodinamiche e le loro corrispondenze con altre grandezze elettrostatiche secondo Fuchs.

| Termodinamica   | Elettrostatica (Fuchs)   |
|---|--|
| $T_1$   | $V_1$  |
| $T_2$   | $V_2$  |
| $\Delta S = \oint \frac{dQ}{T}$ (Entropia)                            | $\Delta\sigma = \oint \frac{dK}{V}$ (Elettricità ridotta)                  |
| $L_T = p\Delta V$   | $W = \frac{1}{2} \varepsilon_0 E_0^2 Ax$                                   |
| $L_T \Leftrightarrow Q$ (Equivalenza lavoro-calore)<br>$dU = dQ + dL$ | $W \Leftrightarrow K$ (Equivalenza lavoro-elettricità)<br>$dE_i = dK + dW$ |
| $PV = nRT$  | $Fx^2 = \frac{1}{2} \varepsilon_0 AV^2$                                    |
| $\eta_T = L/Q = (T_2 - T_1)/T_2$ (Efficienza < 100%)                  | $\eta_E = (V_2 - V_1)/V_2$ (Efficienza < 100%)                             |
| Reversibilità delle macchine termiche                                 | Reversibilità dei circuiti elettrici                                       |
| Irreversibilità delle macchine termiche                               | No   |

Si noti che in tutti i due casi precedenti abbiamo incontrato un oggetto fisico che aveva una forza espansiva (o ad esempio di repulsione tra cariche), la quale è regolata con l'immissione di materiale (cariche elettriche); così come è in termodinamica, dove il sistema fisico è caratterizzato da una forza espansiva del gas, la cui forza espansiva è regolata con l'immissione di calore.

Il confronto delle tabelle 4 e 5 mostra che Fuchs, segue il lavoro di Mach (senza citarlo) contribuendo alla seguente riflessione: come avrebbe potuto una persona al tempo di Sadi Carnot concepire l'analogia tra  $Q$  calore e  $\frac{\Delta qV}{2}$ ? Cioè occorrerebbe comprendere se le formule di Mach sono precedenti o posteriori a Sadi Carnot? E ancora esse sono prima o dopo alla nascita dell'invenzione del condensatore piano (ad esempio posto da Fuchs nella sua storia surreale)?

## 5. Il parallelo teorico di B. Schmid

Esaminiamo ora un'altra analogia suggerita da Schmid. In un articolo del 1911 Callendar (Callendar) scrisse:

Non si contano gli studenti che possono confermare – e io sono uno di loro – che l'entropia non ha mai preso vita per loro; essa resta una figura anemica in un mondo di fantasmi (Callendar).

Clausius chiamò [questa grandezza] «entropia», e la definì come l'integrale di  $dQ/T$ . Tale definizione si richiama alla sola matematica. Per fare giustizia a Carnot, essa dovrebbe essere chiamata «calorico» [...]. Anche un matematico ci guadagnerebbe a pensare il calore come un fluido (come l'elettricità), generabile per attrito o con altri processi irreversibili (Callendar).

La formulazione della termodinamica proposta da Schmid si basa sulla analogia tra i concetti di entropia e di calorico; l'analogia è ottenuta riformulando tutta la termodinamica come coerente teoria di due fluidi:  $S$  (entropia) ed  $E$  (energia). Schmid (Schmid 1984, pp. 794-799; v. anche Schmid, 1985 e Falk & C. 1983, pp. 1075-1076; Falk 1985, p. 113). Di seguito riporto la schematizzazione della macchina elettrica secondo Schmid. Questa è una visione globale risultante per l'immissione e l'emissione dei fluidi di energia ed entropia da una macchina termica (Fig. 5). È chiaro che così si introduce come essenziale la variabile tempo,  $t$ , ignorata da S. Carnot:

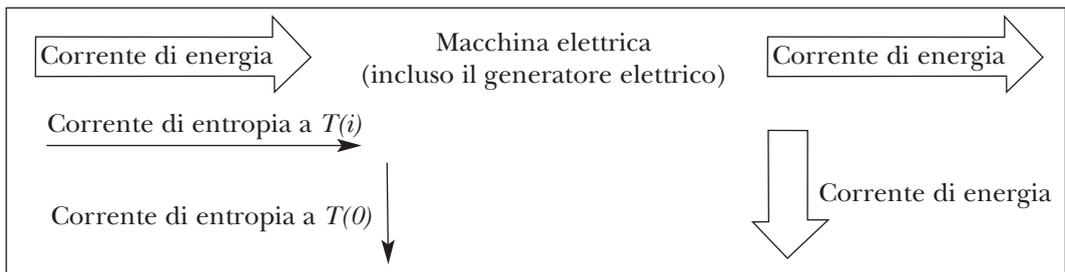


Fig. 5 L'interpretazione di Schmid del ciclo termico di S. Carnot (Schmid 1984, p. 796).

Qui Schmid<sup>4</sup> usa l'entropia (vista, secondo lui, come il calorico a  $T=const.$  di S. Carnot) per il calcolo dell'efficienza, e nel farlo include nella sua teoria il primo principio della termodinamica.

Di seguito riporto la tabella 6 in cui sono riassunte le corrispondenti grandezze fisiche, proposte da Schmid, tra termodinamica ed elettricità:

Tab. 6 Le grandezze fisiche termodinamiche e le loro corrispondenze con altre grandezze elettriche secondo Schmid.

| Termodinamica                           | Elettricità (Schmid)                 |
|---|--------------------------------------|
| $Q$                                     | $I_E$                                |
| Entropia $\Delta S = \int \frac{dQ}{T}$ | $\frac{d}{dt} A + I_A = \sum_i A_i$  |
| Energia $E$                             | $\frac{d}{dt} A + I_A = 0$           |
| Reversibilità delle macchine termiche   | Reversibilità dei circuiti elettrici |
| Irreversibilità delle macchine termiche | NO                                   |

<sup>4</sup>A proposito della definizione della quantità  $A$ , riporto una sintesi delle argomentazioni avanzate da Schmid. Egli argomenta sul fatto che le quantità più importanti della meccanica quantistica sono l'energia, la quantità di moto, il momento angolare, la carica elettrica e la particella: esse sono diverse dai concetti base della meccanica newtoniana, quali il punto massa e le quantità che descrivono la sua traiettoria; invece sono simili alle quantità estensive della termodinamica. (Alle argomentazioni di Schmid occorre notare che l'energia, la quantità di moto e il momento angolare compaiono anche nella meccanica newtoniana; ma in questo caso solo come strumenti convenienti per il calcolo, mai come concetti fondamentali; infatti in tale teoria le quantità fondamentali sono la traiettoria, la velocità, la massa e la forza; laddove la quantità di moto non è altro che un nome diverso per indicare il prodotto della velocità per la massa e l'energia è una certa costante del moto). Queste grandezze, secondo Schmid, hanno qualcosa in comune concettualmente; ognuna di esse può essere pensata sia come contenuta in un sistema fisico, sia in un flusso da un sistema ad un altro. Quindi ognuna di esse può essere immaginata come un tipo di «fluido». Questa è la ragione che ha spinto Schmid a definirle come «*substance-like*» cioè a «cosificare» tali quantità. Tra esse, l'entropia è considerata la grandezza tipica della termodinamica. Su questo punto Schmid scrive:

«L'idea che una grandezza fisica sia una «cosa» è apparsa per la prima volta nella Storia della Fisica con la massa e poi la carica elettrica. La termodinamica poi ha manifestato ben due «cose»: energia ed entropia ed ognuna è contenuta nei corpi materiali. [Infatti] ha senso parlare della quantità di energia  $E$  o di entropia  $S$  contenuta in una arbitraria regione dello spazio. Se un corpo, o genericamente, una zona dello spazio è riempita omogeneamente con energia ed entropia, ed essa è divisa in due, ogni metà conterrà metà della quantità totale di  $E$  o  $S$  [esse sono grandezze estensive]. [Sappiamo che] l'energia obbedisce ad una legge generale di conservazione (la Prima Legge della Termodinamica), mentre l'entropia obbedisce ad una legge generale di divieto della sua distruzione (la Seconda Legge della Termodinamica). [In effetti] queste due affermazioni significano che (1) la quantità di energia contenuta in un corpo, o in generale in una regione dello spazio, può soltanto aumentare (diminuire) se l'energia fluisce nel (o fuori del) corpo o nella regione in questione; e (2) la quantità di entropia, contenuta in un corpo, o in generale in una regione dello spazio, può soltanto diminuire se l'entropia fluisce fuori del corpo o nella regione [in questione]. La quantità di entropia, comunque, può aumentare, anche mediante un flusso di entropia nel corpo o nella regione in questione, o per mezzo di una creazione locale di entropia. Quando diciamo che la grandezza  $A$  è una *substance-like*, intendiamo varie cose assieme, (molte delle quali ci sono diventate familiari con la tradizionale descrizione della carica elettrica). Di essa possiamo dire che: una densità spaziale  $\rho_A$  è la quantità di  $A$ , contenuta in una arbitraria regione  $R$  dello spazio, data dall'integrale di volume  $A = \int_R \rho_A dV$  [...]» (Schmid 1984, pp. 794-795).

Legenda:

- a)  $\rho_A$  è densità spaziale della quantità  $A$ , contenuta in una regione arbitraria  $R$  dello spazio;  $A$  è data dall'integrale di volume  $A = \int_R \rho_A dV$ ;  $dV$  è l'elemento di volume  $V$  di  $R$ ;
- b)  $I_A$ : il flusso di  $A$  (la intensità di corrente di  $A$ ) attraverso una superficie orientata  $F$  è dato dall'integrale della densità di corrente  $j_A$  sull'intera superficie  $I_A = \int_F j_A df$ ;
- c)  $\frac{d}{dt} A + I_A = \sum_i A_i$ : indica quanta quantità  $A$  è creata (creazione negativa = distruzione) in una data regione  $R$ . Essa è l'equazione di continuità che esprime la conservazione della quantità di carica  $A$  e deriva dall'equazione  $\frac{d}{dt} \rho_A + \Delta j_A = s_A \sigma_A$  in cui è la sorgente di densità di  $A$  [Schmid 1984, p. 795, rispettivamente formule (3) e (4)].

*Il concetto di reversibilità nell'analogia di Schmid.* Mentre in S. Carnot la reversibilità è un punto cruciale della teoria (Drago, Pisano, «AIHS»), Schmid presupponendo la reversibilità pone la formula:  $I_E = T I_S$  [Schmid 1984, p. 795, r. 6, formula (5)], secondo cui la corrente di entropia  $I_S$  è sempre accompagnata da una corrente  $I_E$  di energia. In questa formula, il fattore  $T$  è la grandezza temperatura assoluta; esso misura, praticamente, quanta energia è trasportata dalla corrente di entropia  $I_S$ , oppure quanta energia è quella caricata sulla corrente di entropia.

Continuando la sintesi del lavoro di Schmid, l'equazione  $I_E = T I_S$ , assume un aspetto più familiare se consideriamo le correnti  $I_E$  e  $I_S$  in termini delle variazioni  $dE/dt$  e  $dS/dt$  che esprimono come variano nel tempo le quantità di energia  $E$  ed entropia  $S$ , contenute all'interno di un sistema. In accordo con le a), b), c) e con la formula (5) dell'articolo di Schmid (Schmid 1984, p. 795), le seguenti quantità

$$I_E = - \frac{dE}{dt}$$

e

$$I_S = - \frac{dS}{dt}$$
(15)

possono essere ri-scritte, nell'analogia di Schmid, come

$$dE = T dS$$
(16)

meglio conosciuta come formula fondamentale di J. W. Gibbs (1839-1903) (Callen, cap. 2) per un sistema in cui tutte le variabili estensive ( $V$  per prima) sono tenute costanti, eccetto  $S$ . Con l'equazione (15) Schmid procede nella sua teoria: egli la usa come se essa esprimesse il contenuto del primo principio. Con essa poi, egli tenta di costruire un'analogia tra l'elettricità e la teoria meccanica del calore.

Inoltre si noti però, che la (16) (intesa da Schmid come l'espressione dell'analogo primo principio) è incompleta poiché non compare  $L = p dV$ , per cui essa include solo parzialmente il contenuto del I principio della termodinamica. In più, come accennato all'inizio del paragrafo, essa (in quanto derivata) indica al più una reversibilità locale, pertanto può, dal punto di vista fisico, esprimere solo una informazione locale di (una variazione in un *punto* di) un determinato fenomeno; e non una informazione della variazione globale di un determinato sistema fisico come

invece esprime la reversibilità della macchina termica (o meccanica) intesa globalmente, vale a dire secondo l'atteggiamento di (Lazare e) Sadi Carnot (Drago e Pisano, «AIHS»). Inoltre, Schmid dà  $T$  e  $Q/T$  come grandezze poste *a priori*; invece Sadi Carnot lavora (nella parte discorsiva delle *Réflexions*) per definirle. In altre parole Schmid, nel tentativo di creare una stringente analogia tra termodinamica ed elettricità, parte dalla comparazione tra calorico ed entropia (sia pur da interpretare nelle *Réflexions* come calorico a temperatura costante); e ancora lega l'entropia all'energia, che invece per S. Carnot non esistono (al più esiste  $L_{max}$ ). Ma, quando poi Schmid tenta di quantificare i suoi ragionamenti con la matematica, egli adotta il primo principio della termodinamica, che lo conduce inevitabilmente ad abbondare le ovvie conseguenze fisico-matematico che intervengono quando si adotta (anche solo intuitivamente) il concetto di calorico in termodinamica classica. Quindi, ritengo che la distanza tra S. Carnot e l'analogia di Schmid è notevolmente grande per essere colmata con qualche semplice miglioramento matematico.

## 6. Conclusioni

Le analisi dei primi paragrafi di questo scritto e quelle successive suggerite dai lavori di Mach, Fuchs e di Schmid, (che adottano esplicitamente la teoria dell'equivalenza calore-lavoro) indirizzano all'analogia tra l'entropia e la carica elettrica; la prima poteva essere concepita da S. Carnot come:

$$\oint \frac{dQ}{T} \Delta S \quad (15)$$

mentre la seconda poteva (col senno di poi) essere vista come

$$dq = Idt \quad (16)$$

anche se occorre sottolineare che la (16) però, non rientrava propriamente nelle conoscenze scientifiche di S. Carnot. Di seguito pongo la tabella 7 esprimente le sintesi delle analogie tra termodinamica ed elettricità proposte dagli autori citati in questo scritto.

Qui si nota una disparità nelle corrispondenze tra grandezze termodinamiche e varie grandezze elettriche.

In conclusione, Sadi Carnot, date le esigue conoscenze dei fenomeni elettrici di quei tempi, (ad esempio la teoria moderna della pila di Volta era quasi del tutto ignota) non poteva estendere l'analogia con la pila oltre il concetto di ciclo degli stati e le sue quattro fasi, compiute rispetto al passaggio di un fluido tra due sorgenti a potenziali diversi); ma anche se così è stato, forse questa analogia gli sarebbe potuta essere utile per avanzare la sua teoria e giungere (col senno di poi, come proposto da Schmid) a una corretta formulazione dell'entropia<sup>5</sup> mediante il (moderno) primo principio della termodinamica.

<sup>5</sup> È interessante chiedersi se l'elenco delle FDN (Drago e Pisano 2000, pp. 195-217) dia qualche luce sul classico problema che gli storici hanno su quest'opera: la differenza tra «chaleur» e «calorique», termini usati ambedue da Sadi Carnot per dire «calore». Ricordiamo che W. Ostwald (Ostwald;

Tab. 7 Analisi comparativa tra termodinamica, elettrostatica ed elettricità.

| Termodinamica  | R. Pisano<br>(Elettricità)<br>2003                   | E. Mach<br>(Elettrostatica-<br>dinamica elettrica)<br>1896 | H. U. Fuchs<br>(Elettrostatica)<br>1986                       | G. B. Schmid<br>(Elettricità)<br>1984   |
|--|--|--|---|---|
| Macchina termica   | Pila di Volta  | Sfera metallica tra due condensatori                       | Condensatore piano ad armature parallele                      | Trasformatore elettrico   |
| Grandezze fisiche  | Il ciclo di S. Carnot e il ciclo della Pila di Volta | Interpretazione del ciclo di S. Carnot in elettrostatica   | Analogia: elettrostatica e termodinamica                      | Analogia tra la teoria dell'elettricità e la teoria meccanica del calore            |
| Quantità di Calore $Q_1, Q_2$                                | $I = \frac{dq}{dt}$                                  | $\Delta q / 2$   | $K$   | $I_E(i), I_E(o), A$   |
| Termostati (potenziali) $T_1, T_2$                           | Corrente elettrica che fluisce nella Pila            | Cariche elettrostatiche                                    | Cariche elettrostatiche                                       | Flusso di corrente di energia "substance-like"                                      |
| Lavoro termico $L_T = p\Delta V$                             | $V_1, V_2$   | $V_1, V_2$   | $V_1, V_2$  | $T(i), T(o)$  |
| Efficienza della macchina termica $\eta = \frac{L_{max}}{Q}$ | $L_E = q\Delta V = \Delta VI$                        | $L = \frac{\Delta q(V_2 - V_1)}{2}$                        | $W = \frac{1}{2} \epsilon_0 E_0^2 Ax$                         | $I_E(i) - I_E(o) = \frac{T(i) - T(o)}{T(i)} T(i) I_s(i) - T(o) I_s(prodotta)$       |
| Entropia $\Delta S = \oint \frac{dQ}{T}$                     | $\eta = \frac{L_{max}}{Q} ?$                         | $\eta_{Mach} = \frac{V_2 - V_1}{V_2}$                      | $\eta_{Fuchs} = \frac{V_2 - V_1}{V_2}$                        | $\eta_{Schmid} = \frac{T(i) - T(o)}{T(i)} - \frac{T(o) I_s(prodotta)}{T(i) I_s(i)}$ |
| Energia  | Sì   | $\frac{\Delta q V}{2}$                                     | $\Delta \sigma = \oint \frac{dK}{V}$<br>"Elettricità ridotta" | $\frac{d}{dt} A + I_A = \sum_i A_i$   |
| Primo principio della termodinamica                          | No   | No   | $dE = dK + dW$  | $\frac{d}{dt} A + I_A = 0$  |
| Secondo principio della termodinamica                        | Sì   | Sì   | Sì  | Sì  |
| Concetto di ciclo  | Sì   | Sì   | Sì  | No  |

Callendar) ha avanzato l'ipotesi di una loro diversità concettuale. Egli ha sostenuto che nella teoria di Sadi Carnot, il termine «calorico» ha sempre il significato di «calore scambiato senza variazioni di temperatura»; quindi esso è equivalente (a meno di una costante, data dal valore della temperatura) all'entropia. I passaggi nelle *Réflexions* dove è usata la parola «calorique» sono commentati in S. Carnot (1988), *Scheda didattica*, pp. 91-93. In effetti tutti questi passaggi non contengono FDN. Quindi dallo studio delle FDN non emerge nessuna relazione tra questi problemi storici e gli errori nella teoria di Sadi Carnot. Tutto ciò può indicare che l'ambiguità dei due termini era da lui compiuta senza ombra di dubbio; né si può ipotizzare che la differenza tra calore e calorico lo ha spinto a riflettere in modo particolare, cioè con le FDN.

## Appendice

Qui, aggiungo alcuni semplici calcoli, introduttivi alle formule (8) e (9) sulla forza  $F$  agente tra le armature di un condensatore piano separate da una distanza  $x$  e con potenziale  $V$ , e sul lavoro elettrostatico eseguito dal sistema per aumentare il campo tra le armature parallele del condensatore. È noto che tra il campo elettrostatico  $E$  di un condensatore ad armature parallele, a distanza  $x$  e a potenziale  $V$ , sussiste la seguente relazione (Blum & C., pp. 109-112; v. anche Tipler, pp. 738-741):

$$E = \frac{V}{x} \quad (a)$$

Il lavoro eseguito per aumentare il campo tra le armature parallele del condensatore da  $E = 0$  a  $E = E_0 = q/\epsilon_0 A$  (dove  $A$  è l'area compresa tra le armature del condensatore e  $q$  è la carica sulle armature ed  $\epsilon_0$  è una costante fondamentale) è dato da:

$$W = \epsilon_0 Ax \int_{E=0}^{E=E_0} E dE = \frac{1}{2} \epsilon_0 E_0^2 Ax$$

Le cariche di segno opposto ( $+q_i$  e  $-q_i$ ) che si trovano sulle due armature esercitano una forza di attrazione l'una sull'altra. Su un'armatura del condensatore avente una densità superficiale di carica  $\sigma = E_0 \epsilon_0$ , la forza che agisce per effetto del campo elettrostatico

totale  $\frac{1}{2} E_0 = \frac{1}{2} \sigma \epsilon_0^{-1}$ ; prodotto dalle cariche situate sull'altra armatura, è data da:

$$F_1 = \frac{1}{2} \sigma A E_0 = \frac{1}{2} \epsilon_0 E_0^2 A;$$

a tale forza corrisponde una forza uguale e opposta  $-\vec{F}_2$  sull'altra armatura. Si ha così il risultato generale (che vale per qualsiasi campo dello spazio privo di cariche):

$$F = \frac{1}{2} \epsilon_0 A E^2 \quad (b)$$

Sostituendo la (a) in (b), otteniamo l'equazione di stato per un condensatore ideale ad armature parallele:

$$Fx^2 = \frac{1}{2} \epsilon_0 A V^2 \quad (c)$$

## Bibliografia

- Black J., *Lectures on the Elements of Chemistry*, Robinson J., Edinburgh 1803.  
 Blum R. e Roller D.E., *Fisica*, Zanichelli, Bologna 1989, volume II, pp. 109-112.  
 Brown M.T., *The Electric Current in Early Nineteenth-Century French Physics*, in «Hist. St. Phys. Sciences.», n. 1, 1969. pp. 61-103.  
 Callen H.B., *Thermodynamics*, Wiley, New York 1960, cap. 2.  
 Callendar H.L., *Caloric Theory of Heat and Carnot's Principle*, in «Proc. Phys. Soc.», vol. 23, n. 153, 1911; *Heat*, in *Enciclopedia Britannica*, 1911 ed edizioni successive.

- Carnot L., *Essai sur les machines en général*, Defay, Dijon 1782 (*Saggio sulle macchine*, trad. it., Cuen, Napoli 1994).
- Carnot L., *Réflexions sur la métaphysique du calcul infinitésimal*, Courcier, Paris 1813.
- Carnot L., *Note*, in Id., *Réflexions sur la métaphysique du calcul infinitésimal*, Courcier, Paris 1813, pp. 213-257.
- Carnot S., *Réflexions sur la puissance motrice du feu sur les machines propre à développer cette puissance*, édition critique par Fox Robert, Vrin J., Paris, 1978 (trad. ingl.: *Reflections on the Motive Power of Fire*, R. Fox, Manchester University, 1986; traduzioni italiane: *La potenza motrice del fuoco – L'opera di Sadi Carnot fondatore della termodinamica versione italiana e guida didattica*, a cura di Jannamorelli B., Enea, Roma, 1988; *Riflessioni sulla potenza motrice del fuoco*, Bollati Boringhieri, Torino 1992; *Riflessioni sulla potenza motrice del fuoco*, a cura di Jannamorelli B., Cuen, Napoli 1996).
- Carnot S., *Recherche d'une formule propre à représenter la puissance motrice de la vapeur d'eau*, Carnot S. 1978, cit., pp. 223-234.
- Drago A., *Le due opzioni*, La Meridiana, Molfetta 1991.
- Drago A. e Pisano R., *Interpretazione e ricostruzione delle «Réflexions» di Sadi Carnot mediante la logica non-classica*, in «Giornale di Fisica», 2000, pp. 195-217.
- Drago A. e Pisano R., *Interpretation and reconstruction of S. Carnot's «Réflexions» through original sentences belonging to non-classical Logic*, in *Fondazione Ronchi*, in corso di stampa.
- Drago A. e Pisano R., *La novità del rapporto fisica-matematica nelle «Réflexions sur la Puissance Motrice du Feu» di Sadi Carnot*, sottoposto a «AIHS».
- Drago A. e Pisano R., *Il calcolo della nota matematica nelle Réflexions sur la Puissance Motrice du Feu di Sadi Carnot interpretato con il metodo sintetico*, sottoposto a «AIHS», 2001.
- Falk G., Hermann F. e Schmid G.B., *Energy forms or energy carriers?*, in «Am. J. Phys.», vol. 51, n. 12, 1983, pp. 1074-1077.
- Falk G., *Entropy, a resurrection of caloric – a look at the history of thermodynamics*, in «Eur. J. Phys.», vol. 6, 1985, pp. 108-115.
- Fregonese L., *Volta - Teorie ed esperimenti di un filosofo naturale*, in *I grandi della Scienza*, in «Le Scienze», n. 11, 1999.
- Fuchs Hans U., *A surrealistic tale of electricity*, «Am. Jour. Phys.», vol. 54, n. 10, 1986, pp. 907-909.
- Fuchs Hans U., *Entropy in the teaching of introductory thermodynamics*, in «Am. Jour. Phys.», vol. 55, n. 3, 1987, pp. 215-216.
- Fuchs Hans U., *The Dynamics of Heat*, Springer-Verlag, New York 1996.
- Grattan-Guinness I., *Convolutions in French Mathematics*, Birklausen 1990, p. 491.
- Harned H.S. e Owen B.B., *The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions*, Reinhold publishing corporation, New York 1950, pp. 297-325.
- Kortum G., *Trattato di Elettrochimica*, Piccinin, Parma 1968, pp. 264-270.
- Kuhn T.S., *Energy conservation as example of simultaneous discovery*, in Clagett M., *Critical Problems in the History of Science*, Wisconsin University Press, Madison 1959, pp. 321-356.
- Kuhn T.S., *Sadi Carnot and the Cagnard Engine*, in «ISIS», n. 52, 1961, pp. 567-574.
- Mach E., *Die Principen Wärmehere*, Verlag, Von J. 1896 (4° edizione 1923); engl. transl.: *Principles of Theory of Heat*, B. McGuinness, vol. 17, Dordrecht 1986.
- Mendoza E., *Reflections on the Motive Power of Heat Engines*, Dover, New York 1960, pp. 73-74 e pp. 109-152.
- Mezzetti L. e Gigli A., *Istituzioni di Fisica sperimentale*, vol. II, Politecnica Italiana, Napoli 1959, pp. 359-377.
- Ostwald W., *Klassiker der exacten Wissenschaften*, Englemann, Lipsia 1892.
- Pisano R., *La termodinamica di Sadi Carnot: una nuova interpretazione basata su Logica e Matematica*, tesi di laurea, Università «Federico II» di Napoli.

- Pisano R., *Interpretazione della nota matematica nelle «Réflexions sur la Puissance Motrice du Feu» di Sadi Carnot*, in E. Schettino (a cura di), *Atti del XX° Congresso Nazionale di Storia della Fisica e della Astronomia*, Napoli 2000, pp. 205-230.
- Poisson S.D., *Sur la vitesse du son*, in «Annales de Chim. Phys.», XXIII, 1823, pp. 5-16.
- Poisson S.D., *Traité de Mécanique*, Bachelier, Paris 1833, Tome II, pp. 552-554.
- Reinhard M., *Le grand Carnot*, vol. I-II, N.P. Hachette, Paris, 1950-52.
- Schmid G.B., *An up - to - date approach to physics*, in «Am. J. Phys.», vol. 52, n. 9, 1984, pp. 794-799.
- Schmid G.B. e Herrmann F., *Analogy between Mechanics and Electricity*, in «Eur. J. Phys.», n. 6, vol. 16, 1985.
- Scott D.L., *The Conflict between Atomism and Conservation Laws*, Elsevier, 1971, pp. 89-103 e pp. 212-241.
- Sebastiani F., *Fluidi imponderabili*, Dedalo, Bari 1990, pp. 129-146 e pp. 253-266.
- Tipler A.P., *Fisica 2*, Zanichelli, Bologna 1985, pp. 738-741.
- Truesdell C.A., *The Tragical History of Thermodynamics, 1822-1854*, Springer-Verlag, 1973, pp. 36-38.
- Truesdell C.A., *Termodinamica razionale*, Accademia Nazionale dei Lincei, Roma 1976, pp. 208-235.
- Volta A., *Opere scelte di Alessandro Volta*, a cura di Gliozzi M., Utet, Torino 1973.
- Volta A., *Opere scelte (Monografie)*, a cura di M. Mariani, Teoria, 1987.
- Volta A., *L'elettroscopio condensatore in una lettera a Lorenzo Mascheroni*, 1799, in Gliozzi M. (a cura di), *Opere scelte di Alessandro Volta*, cit., p. 511.
- Volta A., *Memoria del Prof. A. Volta sull'identità del fluido elettrico col fluido galvanico*, in *Opere scelte di Alessandro Volta*, cit., pp. 1-39; p. 545.
- Volta A., *Lettera Terza del Sig. Cav. Don Alessandro Volta P. Professore, ecc. Al Sig. Ab. Anton Maria Vassalli Professore di Fisica a Torino, ecc. Sull'elettricità animale*, in *L'elettromozione*, in *Opere scelte* cit., pp. 81-93.
- Volta A., *Lettera a Sir Joseph Banks*, 20 marzo 1800, in *Opere scelte di Alessandro Volta*, cit., pp. 514-534.