

Angelo Merletti¹

CONFRONTO TRA DIVERSE TEORIE DEI PROCESSI TERMICI ALLA LUCE DI UN'UNICA TECNICA MATEMATICA

1) Introduzione di fisica matematica

In Fisica teorica e' possibile rappresentare una classe di fenomeni attraverso una forma differenziale su un insieme di variabili indipendenti x_i ($i=1...n$). La variazione di una variabile dipendente P si esprime allora come:

$$dP = \sum_i X_i dx_i \quad (1)$$

Dato un certo fenomeno che ammetta una tale rappresentazione ci si chiede se esista la funzione P su tutto lo spazio delle variabili x . Se tale funzione esiste la forma differenziale e' esatta.

Se la forma differenziale non e' esatta l'integrale di (1) dipende dal percorso di integrazione. Sotto opportune condizioni e' possibile moltiplicare la forma originale per un fattore tale da renderla esatta. (*Sneddon, Partial Differential Equations*)

Un caso storico interessante in cui questo procedimento puo' aver fatto da guida ai pensieri dei fisici teorici e' offerto dalla storia della termodinamica prima del 1909.

2) La teoria del flogisto

Lo studio delle reazioni di combustione e calcinazione, dei cambiamenti di stato e del processo di respirazione degli organismi viventi furono il punto di partenza per una teoria unitaria del calore che abbracciasse tutti i fenomeni relativi alle trasformazioni della materia, la teoria del flogisto (*Giua, p. 59*).

Il termine (phlogiston) era gia' stato usato dai medici per indicare uno stato di infiammazione (particolarmente agli organi della respirazione), anche se veniva usato senza attribuire ad esso un significato generale.

Un precursore della teoria del F. fu Becher (1635-82) un alchimista tedesco che lavoro' presso varie corti europee (Magonza, Monaco, Vienna). Egli, speculando sulla composizione della materia inorganica ammise l'esistenza di tre "terre": la "mercuriale", la "vetrosa" e la "combustibile"; dalla diversa quantita' con cui queste tre terre entravano a formare i corpi dipendevano le proprieta' di essi. La terra combustibile, detta da Becher "terra pinguis", era quella che la combustione avrebbe fatto sfuggire; un corpo era tanto piu' combustibile quanto piu' terra pinguis conteneva (*Kopp, p. 217 e seg.*).

Il fondatore della teoria del F. fu uno iatrochimico tedesco allievo di Becher, Georg Ernst Stahl (1660-1734). Questi aveva razionalizzato la chimica becheriana eliminandone i piu' espliciti richiami metafisici e accentuando in particolare il ruolo della terra pinguis, da lui denominata F. Per Stahl il F. era un costituente di tutti i corpi combustibili che sfuggiva nella combustione e nella calcinazione (*Giua, p. 60*). Secondo Stahl il carbonio puro corrispondeva al F.. Il F. poteva circolare incessantemente fra i corpi nei tre regni della natura passando di combinazione in combinazione, cosicche' la combustibilita', di cui era portatore, poteva trasmettersi. Inoltre poteva trovarsi allo stato libero, producendo la sensazione del calore, o nello stato combinato (fissato), cioe' presente come elemento nei corpi combustibili. I metalli per la perdita di F. si trasformano in calci, dalle quali si possono riottenere i primi per aggiunta di F.. Infatti nella revivificazione delle calci metalliche, queste ultime queste ultime venivano mescolate con una sostanza ricca di F. (carbone), questa sostanza sotto l'azione di un fuoco energico, cedeva il F. alle calci, ripristinando il metallo di partenza. Estesa alle reazioni di ossido-riduzione, la perdita di F. corrisponderebbe alle prime, l'aggiunta alle seconde (*Giua, p. 61*).

Sempre all'interno del paradigma flogistico si scopri' una serie di differenti "arie", cioe' di sostanze aeriformi (in seguito chiamate "gas"), distinte dall'aria comune, ritenuta a quel tempo una sostanza unica ed elementare: aria fissa (anidride carbonica, Black 1756), aria infiammabile (idrogeno, Cavendish

¹ Gruppo di Storia della Fisica, Dip. Scienze Fisiche, Univ. Napoli

1766), aria deflogisticata, cioè priva di F. (ossigeno, Priestley 1774). Secondo la teoria flogistica la combustione veniva considerata come un processo di liberazione nell'aria comune del F. che era contenuto nel corpo combustibile. Analogamente la calcinazione era considerata come una liberazione del F. contenuto nel metallo. In entrambi i casi alla fine si doveva ottenere un'aria più o meno satura di F. cioè un'aria flogisticata nella quale, ovviamente, non erano più possibili né le reazioni di combustione né quelle di calcinazione né, tantomeno, la respirazione animale (Infatti, anche questo processo fisiologico veniva spiegato mediante la liberazione di F. da parte dei polmoni). (*Di Meo, p. 55*)

Questa teoria unificata della combustione, della calcinazione e della respirazione non riusciva a spiegare però l'aumento di peso che si constatava nelle calci metalliche, che, secondo la teoria, avrebbero dovuto pesare meno del metallo di partenza (in quanto questo era considerato composto da una terra e dallo stesso F. considerato ponderabile). Per ovviare a questa contraddizione alcuni seguaci della teoria flogistica (Macquer e Guyton) attribuirono al F. un peso negativo (*Melhado, p. 323; Scott, nota 6 p. 206*).

La difficoltà di comprendere oggi cosa rappresentasse il F. per i suoi sostenitori sta soprattutto nella vaghezza con cui esso era definito (almeno a giudicare dalle poche fonti storiche disponibili ad uno studioso). Più che un oggetto realmente esistente dobbiamo pensare ad un principio guida per comprendere i fenomeni sopra descritti. Inoltre non c'era un accordo generale tra i chimici del tempo sulle sue proprietà. I seguaci di Stahl (Cawendish, Kirwan, Priestley, Macquer e Guyton) concepivano il F. come materia ordinaria (*Melhado, p. 312*) e poteva presentarsi in quattro possibili stati: statico nei solidi, mobile nei liquidi, volatile nei gas, e una "congerie di corpuscoli animati da un moto frenetico e impetuoso" nel fuoco (*Scott, p. 188*). Invece il primo Lavoisier e i suoi contemporanei scozzesi (Cullen, Black e Crawford) intendevano il F. come un etere distinto dall'ordinaria materia; il F. comprendeva fuoco, calore, luce ed elettricità come manifestazioni di una singola, sottile, sostanza senza peso, essenzialmente statica (*Melhado, p. 312*).

Il problema per gli Stahliani era di riconciliare la sottigliezza del F. con la sua natura terrosa, allorché si trovasse combinato con i solidi. Infatti dopo il suo rilascio nella combustione esso si comportava come una ipotetica "sostanza calore" in rapido movimento (in contrasto con il F. inteso dal primo Lavoisier che aveva natura essenzialmente statica) il quale ostacolava la sua assimilazione con altri composti chimici (*Melhado, p. 324*).

Un punto di contatto tra le due visioni è l'ipotesi che il F. possa trovarsi sia allo stato libero che combinato con la materia (Macquer in *Melhado, p. 324*), (Lavoisier in *Fox, p. 10*). Allo stato libero (fuoco libero) dà la sensazione di calore, cioè provoca una variazione di temperatura dell'ambiente che lo contiene; allo stato combinato (fuoco fissato) si trova (come nella concezione di Stahl), nella forma di terra, cioè di ordinaria materia e provoca una variazione di volume.

3) Interpretazione matematica della teoria del flogisto

Cerchiamo ora di ovviare alla mancanza di precisione della letteratura secondaria mediante delle illazioni plausibili che interpretano matematicamente le idee principali dei teorici del flogisto.

Supponiamo che, in seguito alla combustione, sia rilasciato del F. in forma libera. Se viene a contatto con un gas (aria) in parte "condenserà" trasformandosi in materia ordinaria (Stahl), in parte manterrà il carattere libero (IV° stato della materia, sensazione di calore).

Il problema è capire quanta parte del F. che è ceduto va in materia ordinaria e quanta rimane allo stato libero.

Supponiamo che la densità del F. sia ρ . Se il volume del gas è variato di dV , la massa di F. che ha contribuito a tale variazione sarà ρdV , mentre quella che ha contribuito alla variazione di temperatura dT (F. libero) sarà $(F/T)dT$.

Complessivamente la massa di F. scambiata col gas sarà:

$$F = (F/T)dt + \rho dV \quad (2)$$

In generale, per una dipendenza generica di F dalla temperatura, il differenziale F non è esatto.

Notiamo però che nel caso in cui valga ad es. la relazione

$$(F/T) = k \quad (2a)$$

dove k è una costante, il differenziale (2) diventa

$$F = k dT + dV \quad (2b)$$

Esso diventa esatto introducendo il fattore integrante $1/T$,

$$F/T = kdT + dV \quad (3)$$

cioè soddisfa la condizione di Schwarz perché ognuno dei due membri è nullo.

In tal caso per $f = F/T$ esiste una primitiva globale, cioè:

$$f = kT + V + \text{cost} \quad (4)$$

che ha significato fisico di volume di F introdotto.

E' possibile calcolare sia la massa di F che si "condensa" (causando una variazione di volume), sia quella quantità che rimane libera (causando una variazione di temperatura) per ogni trasformazione assegnata.

In una trasformazione in cui non si hanno variazioni di volume (o sono trascurabili) la massa di F scambiata, M_f , risulta:

$$M_f = f - k T \quad (5)$$

Nell'ambito della teoria del F la calcinazione dei metalli era spiegata con la perdita di F da parte del metallo energicamente riscaldato. Applicando la (5) a questo caso si ha il paradossale risultato che la perdita di una massa di F pari a M_f produrrebbe una diminuzione di temperatura del metallo pari a T , in contrasto con l'ipotesi che la perdita di flogisto è sempre associata ad un aumento di temperatura del metallo. Per ovviare alla contraddizione i sostenitori della teoria supposero che, allorché il F fosse stato rilasciato da metalli, la sua massa avrebbe dovuto essere negativa. In tal modo si spiegava l'aumento di peso della calce rispetto al metallo di partenza a scapito della perdita di F di massa negativa. Questa ipotesi nella (5) darebbe luogo ad un T positivo come deve essere nella calcinazione.

L'ipotesi che in certi casi il F potesse avere una massa negativa (sostenuta da Maquer (*Giua*, p.70)) portava delle forti incongruenze nella teoria che fu definitivamente abbandonata verso la fine del XVIII° secolo in favore della teoria del calorico, un fluido imponderabile.

4) La teoria del calorico

Le ricerche di Lavoisier dimostrarono che la "materia del fuoco" non era contenuta nei corpi combustibili come loro principio costituente. Essa era tutt'altra cosa. Allorché il "principio ossigenico" (in seguito chiamato ossigeno) contenuto nell'aria si combinava con un radicale qualunque veniva liberato un fluido imponderabile presente diffusamente in natura e componente l'aria pura: il calorico. (*Taddei*, p. 115)

Il Calorico (C.) era un fluido imponderabile (*Fox*, p. 2) estremamente elastico che penetrava tutti i corpi. In particolare nel caso dei gas era la causa delle forze di repulsione tra le particelle (*Scott*, p. 189).

Il C. non si distruggeva nella produzione di lavoro perché questa era spiegata con il passaggio di calorico da una sorgente calda a una fredda (*Carnot*, p. 10). L'ipotesi del C. fu molto feconda; attraverso di essa Laplace calcolò la correzione alla velocità del suono (*Truesdell*, p. 31) e Poisson stabilì la legge delle trasformazioni adiabatiche. Ma si deve a Sadi Carnot l'utilizzo più fecondo della teoria del calorico; con esso fondò la prima teoria completa sulle macchine termiche (*Carnot*). Il Calore era dunque rappresentato come un fluido imponderabile che si conservava in un sistema termicamente chiuso. Dal punto di vista matematico il C. era descritto con il differenziale (Clapeyron):

$$dQ = (Q/V)P dV + (Q/P)V dP \quad (6)$$

$$\text{ovvero} \quad dQ = (Q/V)TdV + (Q/T)VdT$$

considerati come differenziali esatti (Truesdell, p.16; Fox, p.190).

Da queste espressioni Carnot ricavò un risultato corretto, il massimo rendimento di una macchina termica, anche se supponeva che il calore specifico del gas implicato nel ciclo dipendesse dal suo volume. (Fox p. 191, Carnot p. 35).

5) La teoria dell'equivalenza del calore e del lavoro

Anche l'ipotesi del C. tuttavia presentava difficoltà interpretative: da dove veniva il C. "prodotto" per attrito (Fox p.99)? Inoltre se i differenziali (6) erano considerati esatti, i calori specifici dei gas perfetti non potevano essere costanti. Prevalse allora (1850) la teoria dell'equivalenza di calore e lavoro, la cui equazione fondamentale è:

$$Q = dU + pdV \quad (7)$$

che introduce l'energia interna dU. Questa forma differenziale non è esatta perché

Essa diventa esatta introducendo il fattore integrante $1/T$, così come fu dimostrato per un numero qualsiasi di variabili da Carathéodory nel 1909:

$$Q/T = dU/T + (p/T)dV \quad (8)$$

$$dS = Q/T \quad (9)$$

dove S è la funzione entropia.

6. Conclusioni

Quanto illustrato costituisce un caso di conflitto fra differenti rappresentazioni storiche della medesima realtà che hanno una stessa forma differenziale come riferimento comune. Osserviamo come tutte e tre le descrizioni interpretavano, in una certa misura alcuni dati sperimentali; tanto che ad es. per più di 50 anni non si riuscì a discriminare tra la teoria del C. e quella moderna. Quindi un lungo periodo di storia dei processi termici, può essere rivisto alla luce di un'unica tecnica matematica (la ricerca di un differenziale esatto) interpretata in maniere radicalmente diverse e incomunicabili tra loro. In questo caso possiamo affermare che i tre paradigmi, flogistico, calorico ed energetico sono tra loro incommensurabili, giusto nella misura in cui il fattore integrante è diverso nei tre casi. La risoluzione del conflitto teorico tra le tre rappresentazioni viene attuata attraverso una tecnica matematica, l'introduzione del fattore integrante che deve essere scelto opportunamente. In questo senso la teoria del C. (che non introduce un fattore integrante) costituisce un elemento di ponte tra la teoria del F. e la teoria energetica.

Per la storia della fisica concludiamo che è possibile affrontare lo studio di casi storici anche in base alla matematica che è stata utilizzata nel corso di periodi diversi (almeno un secolo) per interpretare la medesima classe di fenomeni.

Bibliografia

- Abbot M.M., H.C. Van Ness, *Termodinamica*, Etas libri ed., 1975, cap.3
 Bernal D., *Storia della Fisica*, Ed. Riuniti, 1983, cap.10
 Brown S.C., *Benjamin Thompson, Count Rumford*, Pergamon Press, 1967
 Brush S.G. Development of the kinetic theory of gases: The equation of state, *A.J.P.*, 29 (1961) pp. 596-597
 C. Carathéodory: *Math. Annalen*, 67 (1909), tradotto in inglese in J. Kestin *The Second Law of Thermodynamics* (ed.), Dowden, Stroudsburg, 1976, 229-256
 Carnot S., *Reflexions sur la puissance motrice du feu*, (1824) (trad. it. *La potenza motrice del fuoco*, a cura di B. Jannamorelli, Cuen, 1996)
 Di Meo A., *Storia della chimica*, Newton Compton, Venezia, 1989
 Einstein A. Infeld L., *L'evoluzione della Fisica*, Boringhieri, Torino, 1980
 Fox R., *The caloric theory of gases from Lavoisier to Regnault*, Oxford U. P., London, 1971

- Giua M., **Storia della chimica**, Chiantore, Torino, 1946, cap. 4
- Kamlah A., A logical investigation of the phlogiston case, in Balzer W. (ed.), **Reduction in Science**, Rweidel, 1984, pp. 217-238
- Kopp. H., **Beitrage zur Geschichte der Chemie**, Ed. Braunschweig., 1875, cap. 3.
- Melhado E.M., Oxigen, Phlogiston and caloric: The case of Guyton, *Hist. Stud. Phys. Sci.*, **13** (1983) pp.311-334.
- Scott W., **The conflict between atomism and conservation theory 1644-1860**, Elsevier, 1971.
- Taddei G., **Farmacopea Generale**, Firenze 1826, Vol.II, pag.115.
- Truesdell C., **The tragicomical History of Thermodynamics 1822-1854**, Springer, Berlin, 1980