

Calore ed energia: breve storia della termodinamica.

PARTE I

Questioni di Storia del Pensiero Scientifico a.a. 2010/2011

Docente Flavia Marcacci

Bibliografia

Y. Elkana, *La scoperta della conservazione dell'energia*, Feltrinelli, Milano 1977.

V. Bacciarelli – P. A. Giustini, *Immagini del mondo fisico*, vol. 2°, Trevisini Editore, Milano 1988.

E. Bellone, *Caos e armonia*, UTET, Torino 2004.

M. Guillen, *Le cinque equazioni che hanno cambiato il mondo. Potere e poesia della matematica*, TEA, Milano 1997

Indice

- *Parte I: I precedenti storici della termodinamica*
- *Parte II: I principi della termodinamica*
- *Parte III: Teoria cinetica, probabilità, termodinamica*
- *Termini e concetti*

Parte I

I precedenti storici della termodinamica

...il calore può essere “ciò che dà caldo”?

Prime concezioni sulla natura del calore: teoria dinamica contro teoria materiale

- Antichità: calore come “stato” o come “sostanza”
- Galilei: «Poichè dunque ad eccitare il caldo non basta la presenza degl'ignicoli, ma ci vuole il loro movimento ancora, quindi pare a me che non fosse se non con gran ragione detto il moto esser causa di calore» (*// Saggiatore*)
- →teoria dinamica del calore (basata sul movimento degli “ignicoli”): sostenuta, oltre che da Galilei, da Hooke, Boyle, Locke, Bacone, Keplero, Cartesio, Mariotte, Euler.
- Seconda metà del XVIII: l'opposizione dei chimici → Black e la teoria “sostanziale” (o materiale) del calore.
- Lavoisier definisce “calorico” questa sostanza.

Tentativi di conciliazione

Laplace e Lavoiser, *Mémoire sur la chaleur*, 1780:

I fisici sono divisi sulla natura del calore. Molti fra loro lo considerano un fluido diffuso nell'intera natura e da cui i corpi sono più o meno penetrati, in ragione della loro temperatura e della loro disposizione particolare a conservarlo... altri fisici pensano che il calore non sia altro che il risultato dei movimenti insensibili delle molecole della materia... secondo i fisici di cui stiamo parlando, è questo il movimento interno a costituire il calore.

Dopodichè veniva richiamato un principio comune ad entrambe le teorie:

La quantità di calore libero rimane sempre la medesima nella semplice mescolanza dei corpi.

Infatti continua a valere la legge di conservazione della *vis viva* (Leibniz), cioè che della quantità $(\frac{1}{2})mv^2$.

Il calorico

- Fluido elastico e senza peso
- Le sue particelle erano autorepulsive: questa forza era in grado di controbilanciare l'attrazione gravitazionale evitando il collasso dei corpi in una massa solida omogenea (+ stabilit  delle atmosfere).
- Fluido capace di penetrare nella materia e diffuso in essa.
- Problemi risolti: spiegazione della contrazione e dilatazione dei corpi e dei cambiamenti di stato.

Le teorie spiegate con il calorico

- Cambiamenti di stato:

Ghiaccio + calorico = acqua
Acqua + calorico = vapor d'acqua

- La densità della nube di calorico che circonda ogni atomo diminuisce in ragione di $1/r^n$ ($n > 2$). Ovvero più rapidamente dell'azione gravitazionale → l'azione del calorico è *a breve raggio*.
- 1730-50: esperimenti di Boerhaave e Fahrenheit su liquidi a diversa temperature tra loro mescolati:

$$T = \frac{m_1 T_1 + m_2 T_2}{m_1 + m_2}$$

J. Black e la chiarificazione di alcuni termini (basandosi sulla teoria materiale):

- **capacità termica specifica**
- **Distinzione tra calore latente (= non osservabile per mezzo di termometri) e calore libero (prodotto da particelle libere di muoversi con elevatissime velocità nello spazio tra le molecole): la loro somma era il calore assoluto (→ modello a due discreti di Laplace).**
- **“temperatura” = intensità del calore (libero)**
- **calorico come quantità di calore**

Il calorico in formule

- **Legge di conservazione** (calorimetria elementare): il calore guadagnato da un corpo è uguale al calore perduto dall'altro corpo.

$$T = \frac{m_1 T_1 + m_2 T_2}{m_1 + m_2}$$

$$\delta Q_1 + \delta Q_2 = 0$$

Contenuto di calore del corpo

dove $c(T)$ è la capacità termica, T_0 una qualsiasi temperatura standard e L è il calore latente.

$$Q(T) = Q(T_0) + \int_{T_1}^{T_2} c(T) dT$$

$$c(T) = c(T_0) + \sum_i L_i (T - T_i)$$

NB: quantità di calore = prodotto della massa per la temperatura

$$\delta Q = m \delta t$$

Leggi macroscopiche dei gas perfetti

- Legge di Boyle Mariotte: in prima approssimazione il prodotto tra la pressione e il volume di un campione di gas è costante quando è costante la temperatura. $PV=k$.
- Gas perfetto: segue la legge di Boyle-Mariotte
- Legge di Charles-Gay Lussac, dove γ_0 è pari a $1/273$ (coefficiente di dilatazione cubica dei gas a 0 C), a pressione costante:

$$V_t = V_0(1 + \gamma_0 t)$$

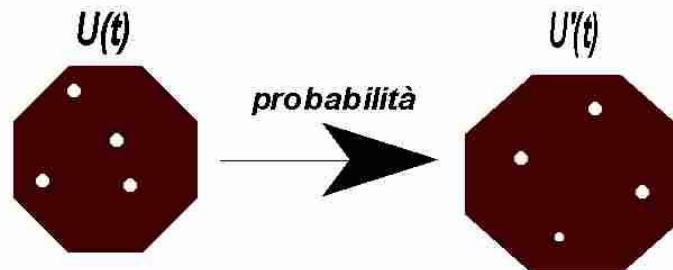
Per $V_t \rightarrow 0$ $t \rightarrow -273^\circ\text{C}$.

- Legge di Volta-Gay Lussac, a volume costante:

$$P_t = P_0(1 + \gamma_0 t)$$

La trattazione di Laplace

- **Tra meccanicismo e probabilità.**
- Probabilità: la probabilità di un evento è il rapporto tra il numero di casi che gli sono favorevoli e il numero di tutti i casi possibili, quando nulla porta a credere che si debba verificare uno di essi piuttosto che altri, il che li rende per noi ugualmente possibili → uniformare fenomeni complessi a poche cause e leggi: **l'approssimazione non è incertezza.**
- La conoscenza completamente determinata (sul modello dell'astronomia): allontanarsi dal falso per progredire verso il vero (fig. sotto).
- Modello di Laplace per i gas: ogni molecole è un centro di irraggiamento e assorbimento. Essa è circondata da una atmosfera di calorico. Muovendosi tra le altre molecole, perde o attira particelle, in modo tale che il numero di particelle legate alla molecola resti costante nel tempo. Le particelle legate alle molecole sono il **calorico latente**, quelle libere il **calorico libero**. In questo modello agiscono forze newtoniane tra molecole ma anche forze a breve raggio d'azione tra molecole e particelle (cf. Bellone (2004), pp. 141-142) → **distacco dal modello newtoniano e spiegazione di comportamenti macroscopici dei gas.**



- Il calorico poteva appartenere allo stato “libero” o allo stato “latente” (→ calorico assoluto)
- Il calorico assoluto era costante e dipendente dalla temperatura e dalla densità.
- Correlazione generale tra pressione, temperatura e densità di un fluido gassoso: $P=ipT$, con i dipendente dal fluido.
- Correlazione tra asserzioni probabilistiche e interazioni complesse entro sistemi caratterizzati da un grande numero di elementi.
- **PROBLEMI:** come giustificare la costanza dei calori specifici in un fluido perfetto? Come giustificare l’equilibrio di temperatura in sistemi di dimensioni estremamente piccole ma con un numero elevatissimo di molecole?
- Difficoltà nell’applicare questo modello ai fenomeni di propagazione del calore: in questo caso esisteva sempre una direzione privilegiata dal caldo al freddo → **non c’era simmetria rispetto al tempo.**

Joseph Fourier

- Il calore non è riconducibile al moto
- Occorre “**più**” **matematica**: invenzione dei differenziali lineari
- La meccanica non può conservare il suo primato di modello per la spiegazione dei fenomeni fisici
- Equazione di Fourier: il calore si trasferisce in base alla “differenza” della temperatura T

$$\frac{\delta Q}{\delta t} = -k \oint_S \nabla T dS$$

Fourier vs Laplace

- Meccanica e teoria del calore indipendenti ma unificate dalla matematica
- Non servono modelli di interazioni meccaniche per il calore
- Nei fenomeni inerenti al calore c'è una direzione nel tempo
- Nei fenomeni inerenti al moto non c'è direzione nel tempo

- Ogni fenomeno è riconducibile alle leggi del moto
- La probabilità è in grado di esprimere certezza
- Servono modelli meccanici per il calore

Esperimenti per la teoria dinamica

- 1798, Thompson e la trivella: «con una trivella svuotava grossi cilindri di metallo per farne bocche da cannone e, di quando in quando, misurava la temperatura del fondo, inizialmente a 17 , tramite un termometro inserito in un foro praticato nel corpo cilindrico. Dopo 360 rotazioni della trivella, e dopo aver asportato dal fondo del tubo 837 frammenti di materiale, la temperatura era salita a 54 ; inoltre, immergendo il tubo nell'acqua e facendo lavorare la trivella in immersione, dopo due e mezza l'acqua cominciava a bollire. Se il calore fosse una sostanza racchiusa nei corpi, pensò Thompson, dopo un certo tempo che la estraiamo dovrebbe esaurirsi: gli esperimenti mostrano invece che tale scorta, nei corpi, è inesauribile!»*
- Davy (o Rumford?) e gli esperimenti sullo sfregamento del ghiaccio: l'attrito produce calore e il ghiaccio si scioglie**.

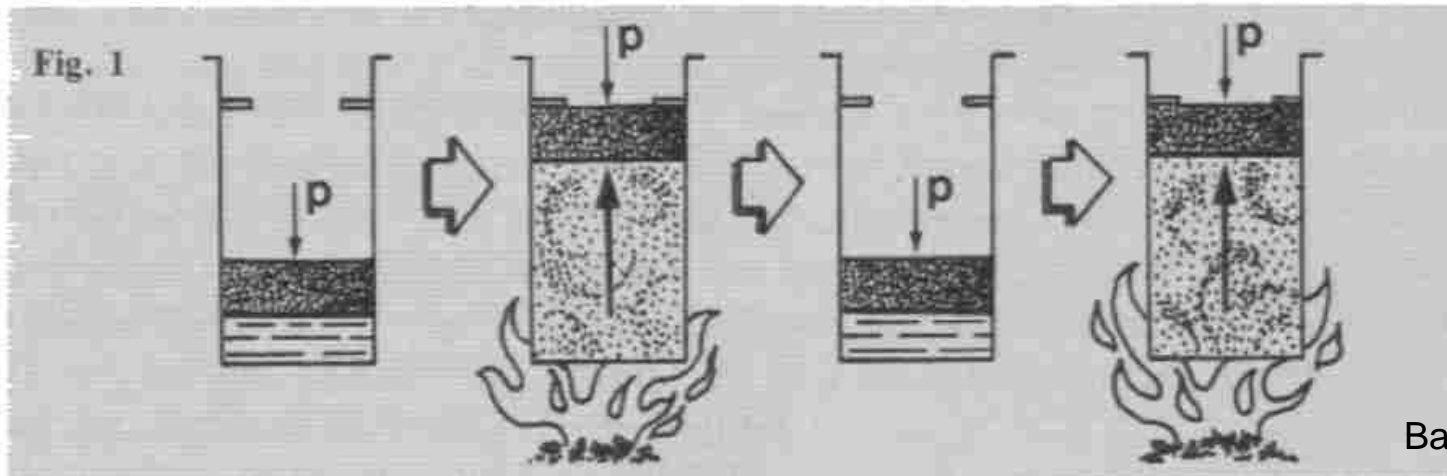
* Bacciarelli-Giustini (1988), pp. 40-41.

** Elkana (1977), pp. 107 ss.

Macchine termiche

- Macchine di Erone e Filone per produrre lavoro meccanico
- Macchina di Papin, collaboratore di Huygens (sec. XVII-XVIII) – fig. sotto
- Il raffinamento di Savery e Newcomen
- 1764: Watt brevetta la macchina a vapore. Inizia la rivoluzione industriale.

Vediamola con più dettaglio (**fig. 1**): nel cilindro è incorporato un pistone a tenuta: internamente allo spazio chiuso vi è una certa quantità di acqua che, riscaldata, evapora. Il vapore prodotto dall'acqua spinge in alto il pistone fino ad un fermacorsa fisso. Dopo che il cilindro si è di nuovo raffreddato, il vapore torna ad essere acqua lasciando un vuoto tra sé e il pistone; la pressione atmosferica, allora, riporta il pistone in basso, chiudendo il ciclo.



1803: battello a vapore

1829: prima locomotiva, la *Rocket*



Macchina a vapore
di Watt

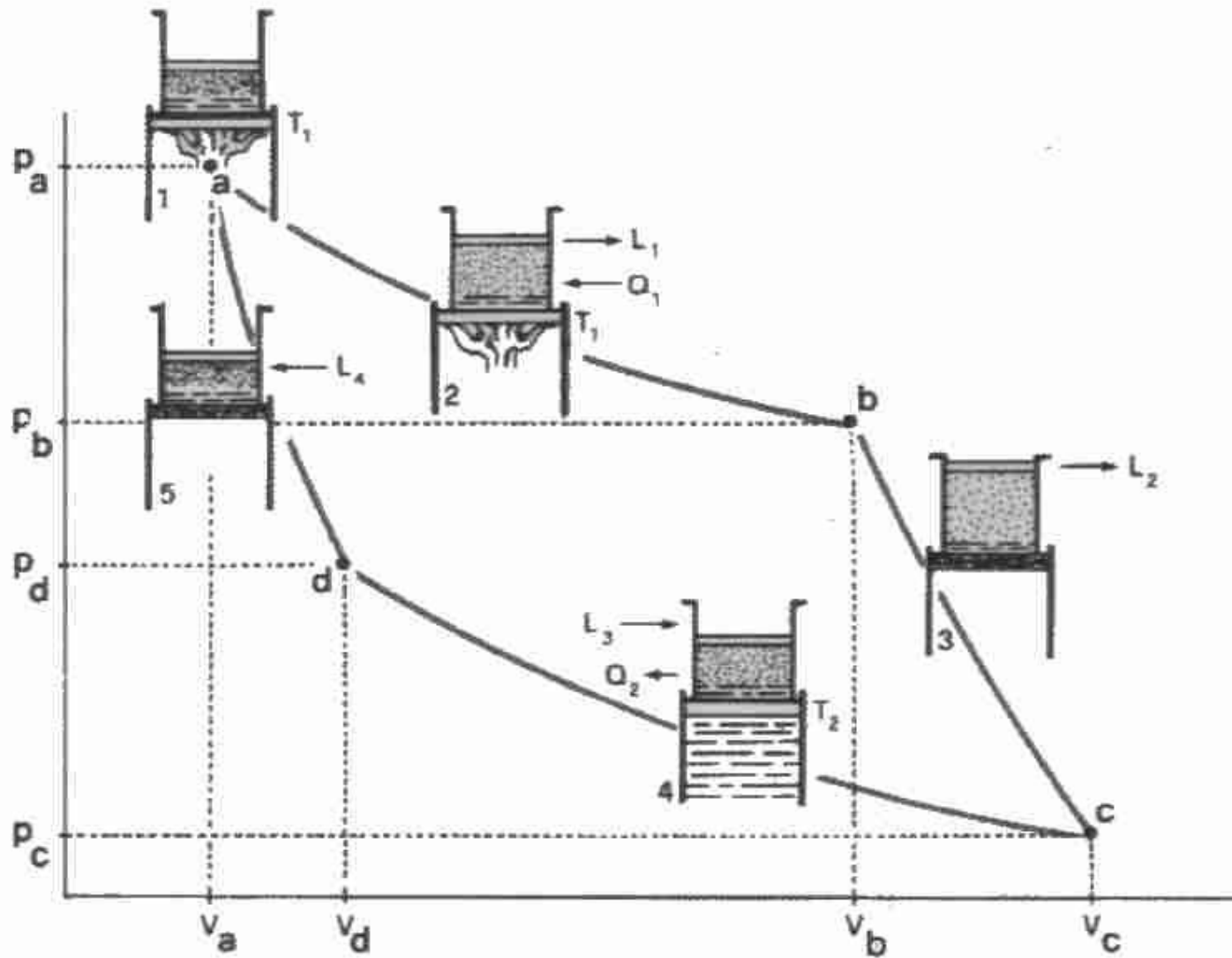
[animazione](#)

Il “caso” Sadi Carnot (1796-1832)

- Carnot anticipò di una quarantina d'anni risultati recepiti poi unanimamente tra gli scienziati. Non si sa perché i suoi scritti furono di così difficile reperimento (essendo morto di colera, i suoi beni forse vennero distrutti? Cf. Guillem (1997), p. 192).
- Rispetto ai suoi contemporanei, Carnot si mise a studiare il lavoro compiuto da una macchina in un intero ciclo.
- 1824, *Réflexions sur la puissance motrice du feu et sur les machines propres à développer cette puissance* (*Riflessioni sulla potenza motrice del fuoco...*): la potenza motrice ricavabile da un ciclo chiuso di operazioni era indipendente dalla sostanza impiegata nel ciclo: il lavoro ottenibile dipendeva unicamente dalla differenza di temperatura tra le due sorgenti a disposizione.
- La base teorica era la teoria del calorico, ovvero la teoria per cui il caldo passa come un flusso da un corpo ad un altro (es. svestizione paradossale, Guillem (1997), pp. 197-198). I cicli erano pensati reversibili (...si poteva eseguire, cioè, il percorso inverso).

Macchina di Carnot

- Macchina ideale: non c'è dissipazione e produce un rendimento massimo. Bisogna ridurre al minimo l'attrito del fluido nella macchina e non devono esserci dispersioni di calore; quindi si ipotizza la macchina costruita con materiali assolutamente non conduttori di calore.
- Un congegno a **moto perpetuo**: tutto il lavoro prodotto poteva essere riciclato in calore, e questo di nuovo in lavoro. All'infinito. Così il rendimento della macchina è pari al 100%.
- Lentezza estrema.
- Reversibilità: in termodinamica non è agevole far passare calore da un corpo freddo ad uno caldo!



Conseguenze per Carnot

- Nel ciclo “diretto” si ottiene una “potenza motrice” (*puissance motrice* = effetto utile che un motore è capace di produrre*) insieme ad un trasporto di calorico dal corpo caldo al corpo freddo.
- Nel ciclo opposto si aveva un consumo di potenza motrice ed un trasporto di calorico dal corpo freddo al corpo caldo.

*Es. sollevamento di un peso.

Intanto...

- 1811, ipotesi di Avogadro: il numero di particelle (atomi, molecole, ioni) a uguale pressione e temperatura è lo stesso in un dato volume per tutti i gas. Tale numero vale $6,022 \cdot 10^{23}$ per ogni unità di sostanza (mole).
- Clapeyron, 1834: diffonde le idee di Carnot ma le inquadra privandole di ogni riferimento al calorico.

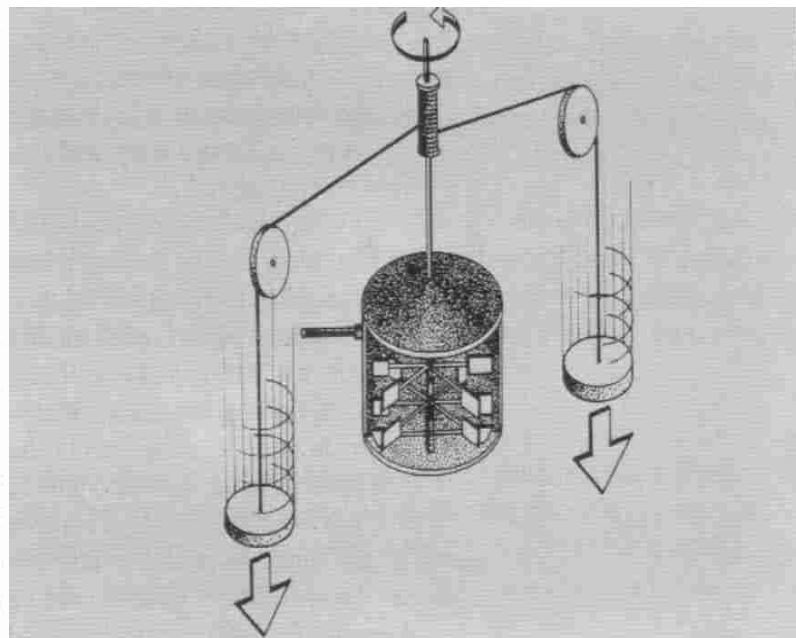
L'equivalente meccanico del calore

- J. P. Joule (1818-1889): attorno ai 20 anni, si prefigge di ottenere motori elettromagnetici con rendimento superiore a quello dei motori a vapore.
- Trova che le macchine a vapore erano sempre preferibili. Restavano però dei dubbi sul rapporto tra calore ed elettricità.
- 1841, **legge di Joule**, che enuncia che il passaggio di una corrente in un conduttore genera calore.
- Le obiezioni “filosofiche” di Mayer (1842) e la connessione della variazione di temperatura con la caduta di un grave: «Il riscaldamento di un dato peso d'acqua da 0° a 1°C corrisponde alla caduta di un eguale peso dall'altezza di circa 365 metri» (cit. in Bellone 2004, 175).
- 1843, equivalente meccanico del calore (oggi $1 \text{ cal} = 4,186 \text{ joule}$): contro il calorico.
- In seguito alle riflessioni di Mayer, Joule (1845) abbandona l'idea dell'elettricità mediatrice tra lavoro meccanico e calore e si concentra sul rapporto tra calore e lavoro meccanico (figura seguente). L'indifferenza accademica.

“L'apparato consisteva di una ruota a pale di ottone che lavorava orizzontalmente in un recipiente pieno d'acqua. A questa ruota si poteva comunicare del moto mediante pesi, carrucole, ecc., nello stesso identico modo che è stato descritto in una precedente comunicazione (fig. 4).

La ruota si muoveva con grande resistenza nel recipiente d'acqua, di modo che i pesi... scendevano con una velocità relativamente bassa di circa un piede al secondo. L'altezza delle carrucole rispetto al suolo era di dodici yarde e, conseguentemente, quando i pesi erano discesi per tutta questa distanza, li si doveva far risalire al fine di rinnovare il moto della ruota. Dopo aver ripetuto per sedici volte questa operazione, l'aumento della temperatura dell'acqua veniva accertato mediante un termometro molto sensibile.

Si eseguirono nove esperimenti nel modo suddetto, e nove esperimenti vennero fatti al fine di eliminare gli effetti di raffreddamento o di riscaldamento dovuti all'atmosfera... Gli equivalenti che ho ottenuto sono i seguenti: in primo luogo, 823 libbre nel caso degli esperimenti magneto-elettrici; in secondo luogo, 795 libbre dedotte dal freddo prodotto mediante la rarefrazione dell'aria; e, in terzo luogo, 774 libbre a partire da esperimenti sul moto dell'acqua in tubi sottili. Poiché quest'ultima classe di esperimenti è simile a quella con la ruota a pale, possiamo considerare la media tra 774 libbre e 890 libbre, cioè 832 libbre, come l'equivalente derivato dall'attrito dell'acqua”.



Fin qui...

- Carnot: la produzione di potenza motrice nelle macchine a vapore è dovuta non ad un consumo reale di calorico, bensì al suo trasporto da un corpo caldo ad un corpo freddo... Secondo questo principio, la sola produzione di calore non è sufficiente a dare origine alla potenza meccanica, ma è necessario che ci sia anche del freddo. Quindi: 1) il calorico si conserva nella produzione di calore mediante macchine termiche; 2) la produzione del lavoro dipende soltanto dalla differenza di temperatura tra le due sorgenti.
- Joule: il calore è una forma di energia ed è determinabile il fattore di conversione.

Il principio di conservazione dell'energia

- Joule: quando la *vis viva* sembra distrutta, in realtà si produce una differenza in termini di calore.
- 1847, l'accordo di Thompson a Joule
- H. von Helmholtz (1822-1894), 1847: **la somma di forze vive e di tensione (= energia potenziale) è sempre costante.**
- Ciò che si conserva è l'**energia totale** e non il calorico

$$\frac{1}{2}mv^2 = mgh$$

Come conciliare Carnot, Joule e Von Helmholtz?

- 1850, R. Clausius: anziché parlare di “conservazione” del calorico nella teoria di Carnot, si parli soltanto di passaggio di calore da un corpo caldo ad uno freddo. Se questo passaggio avviene in un processo ciclico, si ha produzione di lavoro meccanico.

Nasce la termodinamica

Il “punto” di Clausius:

- 1) c'è equivalenza tra calore e lavoro
- 2) la generazione del lavoro dal calore avviene attraverso un processo ciclico, durante il quale, nel passaggio tra due livelli di temperatura, una parte di calore viene trasformata in lavoro e una parte passa nel corpo più freddo.