

Il calore

[Fonti: E. Segré, "Personaggi e scoperte della fisica classica", Mondadori;
Roberto Renzetti – www.fisicamente.net]

Le origini della termologia e del concetto di calore

1600: Galileo realizza un **termoscopio**, piccola fiaschetta con il collo lungo e sottile, piena d'aria, posta a testa in giù in una vasca piena d'acqua. Quando la fiaschetta veniva riscaldata, l'aria al suo interno si espandeva, e il livello dell'acqua nel collo scendeva; il contrario quando veniva raffreddata. Negli anni successivi, dispositivo perfezionato con una scala numerica. Analoghi dispositivi in altri paesi europei.

Dopo la morte di Galileo, costruzione di termometri dell'Accademia del Cimento, per lo più da parte di allievi di Galileo.

Strumenti senza punti fissi, quindi misure non confrontabili tra di loro.

1701: Newton propone una scala in cui il punto di congelamento dell'acqua è assunto come zero e la temperatura del corpo umano ha valore 12.

1724: D.G. Fahrenheit (1686-1736) introduce una scala in cui il punto zero è la temperatura alla quale un'uguale miscela di ghiaccio e sale si scioglie; il punto di 96°F corrisponde alla temperatura del sangue (inizialmente di cavallo). La sua scala ha originariamente solo 12 suddivisioni, poi 96. Osserva successivamente che l'acqua congela a 32°F e bolle a 212°F.

1742: l'astronomo svedese A. Celsius (1701-1744) propone una scala in cui il punto di congelamento dell'acqua è a 100 gradi e il punto di ebollizione a 0 gradi, alla pressione atmosferica standard; dopo la sua morte, nel 1744, la scala viene invertita, dove a 0 °C l'acqua congela ed a 100 °C bolle.



La teoria del flogisto



Inventata da J.J. Becher (1635 – 1682), scienziato tedesco, con studi di medicina ed attività a cavallo tra alchimia e chimica, e sviluppata da G.E. Stahl (1660 – 1734), medico e chimico tedesco.

Il **flogisto** (=combustibile) era ritenuto una sostanza contenuta in tutti i corpi combustibili, che si liberava in maniera maggiore o minore con la combustione.

La teoria rappresenta un tentativo di spiegare i processi di **ossidazione**, come la combustione e la ruggine dei metalli. Con la combustione si ha la liberazione di flogisto nell'aria atmosferica, considerata chimicamente inerte e puro ricettacolo di questo principio.



Il flogisto era ritenuto la causa materiale dei colori, degli odori e dei sapori dei corpi ed anche la **materia del fuoco**, cioè la sostanza dalla quale si ottenevano tutti gli effetti termici associati alle reazioni chimiche.

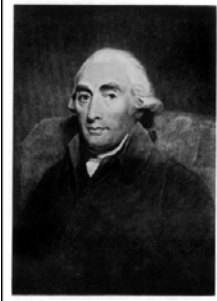
Si poteva trovare sia allo stato libero, producendo la sensazione del calore, sia allo stato combinato, cioè presente come principio nei corpi composti. Il flogisto circolava incessantemente fra i corpi, trasmettendo la combustibilità di cui era portatore. Infatti, metalli "deflogisticati", se trattati con sostanza ricca di flogisto (carbone, grassi, olii, ecc.), potevano riacquistare il proprio flogisto.

J. Black (1728 - 1799)

Chimico e fisico scozzese, educato in Irlanda e a Glasgow. Diventa professore di chimica a Glasgow nel 1756.

Scrive tre memorie, ma diventa famoso per le lezioni svolte e per la fitta corrispondenza. In fisica, introduce i concetti di **capacità termica**, **calore specifico** e **calore latente di fusione**, che misura (non troppo accuratamente) per l'acqua.

Il suo lavoro contribuisce a screditare la teoria del flogisto, che riceverà un corpo mortale con A.L. Lavoisier (1743 – 1794).



Lavoisier usa sistematicamente la bilancia nello studio delle reazioni chimiche e trova la **legge di conservazione della massa**, iniziando così la chimica moderna.

All'epoca di Lavoisier coesistevano due concezioni del calore:

1. il **calore come sostanza**, dotata eventualmente di peso;
2. il **calore come moto o vibrazione**.

I fenomeni relativi al mescolamento di sostanze con temperature diverse sono spiegati introducendo una sostanza imponderabile e indistruttibile (calore o **calorico**, secondo Lavoisier). Il calore *latente* era inteso come calorico combinato con gli atomi di una sostanza.

La seconda dottrina trovava conferma nello sviluppo di calore per attrito; era stata difesa da Boyle (1627 – 1691).

Digressione: La conservazione dell'energia meccanica

La **conservazione dell'energia, limitatamente ai fenomeni meccanici**, traspare chiaramente dai lavori di Stevin (1548-1620), Galileo (1564-1642), Huygens (1629-1695), Leibniz (1646-1716) e J. Bernoulli (1667-1748).

Questo concetto è **assente in Newton**: in ogni urto e in ogni moto c'è una parte di movimento che va perduta allo stesso modo in cui si perde movimento nel moto degli astri; è l'opera di Dio che rifornisce il mondo, istante per istante, di ciò di cui continuamente viene privato.

Per **Leibniz** si conserva il prodotto mv^2 , per **Descartes** (1596-1650) si conserva il prodotto mv .

Euler (1707-1783), Lagrange (1736-1813) e d'Alembert (1717-1783) avevano costruito equazioni che formalmente sono quelle che oggi conosciamo come **principio di conservazione dell'energia meccanica**, ma esse non avevano avuto grande significato pratico.

La questione della conservazione dell'energia fu imposta con urgenza dalle **macchine** che consumano grandi quantità di energia non rinnovabile.

Il passaggio a macchine che utilizzano combustibili rendeva e rende il problema economicamente attuale. Si trattava di capire fin dove il combustibile può essere sfruttato e fin dove la macchina può essere migliorata: è un problema di **rendimento** che può essere senz'altro inteso nel senso di rendimento economico.

La tecnologia del calore ampliava invece la sua base fenomenologica. I contributi, per lo più empirici, di coloro che lavoravano alla realizzazione di macchine a vapore servirono anche esplicitamente alle definizioni dei **concetti di lavoro e di potenza**.

Digressione: Le leggi dei gas

R. Boyle (1627 – 1691)

Nasce in Irlanda, quattordicesimo figlio del primo conte di Cork; da giovane viaggia nel continente.

1655-1668: dimora a Oxford, dove vivevano anche J. Wallis e R. Hooke; quest'ultimo viene assunto come assistente da Boyle, per la sua bravura nel fabbricare strumenti.

1660: nasce la Royal Society e ne diventa membro; in seguito (1680) rifiuterà la carica di presidente.

1662: *A defense of the doctrine touching the Spring and Weight of the Air*, in cui, da studi effettuati con un tubo ad U chiuso ad una estremità, verifica *'l'ipotesi secondo cui le pressioni e le espansioni sono in proporzione reciproca'*. È la **legge di Boyle** (di Mariotte per i francesi): *a temperatura costante, il volume di un gas è inversamente proporzionale alla pressione.*

Per Boyle la pressione è dovuta all'elasticità delle sue parti e non all'effetto degli urti molecolari sulle pareti.

Nel XVIII secolo i chimici scoprono molti nuovi gas e verificano che tutti obbediscono, approssimativamente, alla legge di Boyle.

Nei primi anni del XIX secolo, si cominciano a studiare le proprietà termiche dei gas, specialmente in Francia. Nel 1791 Volta misura il coefficiente di dilatazione dell'aria a pressione costante.



J.L. Gay-Lussac (1778-1850)

Chimico e fisico francese.

I legge

Quando due sostanze gassose reagiscono tra loro per formare nuove sostanze, anche esse gassose, i volumi dei gas reagenti e di quelli prodotti stanno tra loro in rapporti espressi da numeri interi e semplici.

Nel periodo della sua formulazione risultava errata a causa dell'errato modello di molecola esistente allora: si pensava che atomi uguali non potessero legarsi insieme per formare una molecola, dato che avendo cariche elettriche uguali si sarebbero respinti. Gas = insieme di singoli atomi indipendenti; impossibile avere molecole fatte di atomi identici.

Rappresentazione pratica, secondo Gay-Lussac

1 litro di H + 1 litro di Cl → 1 litro di HCl, quindi: 1 atomo di H + 1 atomo di Cl → 1 molecola di HCl

II legge

A volume costante, quando la temperatura di una determinata quantità di gas aumenta di 1°C la pressione del gas aumenta di una quantità uguale a 1/273 della pressione misurata a 0°C.

$$p(T) = p_0 (1 + \alpha t_C),$$

p_0 è la pressione del gas a 0° C, t_C la temperatura misurata in gradi Celsius e α il coefficiente di espansione dei gas, pari a circa 1/273 °C⁻¹.



Delaroche e Bérard, in un lavoro insignito nel 1813 del premio dell'Accademia di Parigi, determinano il **calore specifico a pressione costante**.



A. Avogadro (1776 – 1856)

Fisico e chimico italiano.

Legge di Avogadro

Volumi uguali di gas, alla stessa temperatura e pressione, contengono lo stesso numero di molecole.

Importante contributo al chiarimento del significato di atomo e molecola: anche particelle semplici possono essere composte da molecole, a loro volta composte da atomi.

H.-V. Regnault (1810 - 1878)

Chimico organico e fisico, nel suo laboratorio parigino, modello per le tecniche delle **misure di precisione** di tensione dei vapori saturi, calori specifici, equazioni di stato dei gas, effettua misure dati che per lungo tempo rimangono senza paragone per la precisione.

Il suo materiale servirà per la verifica delle teorie del calore, la termodinamica e la meccanica statistica.



Breve storia della termodinamica

B. Thompson, alias conte Rumford (1753 – 1814)

Americano, nato nel Massachusetts, è tra i primi ad effettuare esperimenti a sostegno dell'**origine meccanica del calore**.

Si schiera con gli inglesi durante la guerra di Indipendenza americana; lascia Boston nel 1776, fuggendo in Inghilterra.

A Londra esegue esperimenti su cannoni ed esplosivi; nel 1779 viene eletto membro della Royal Society.

Breve spedizione in America al comando di un reggimento di forze regie e ritorno in Inghilterra, dove viene nominato 'Sir'.

Emigrazione in Baviera, dove si mette al servizio dell'Elettore e lavora nel settore della produzione di armi da fuoco ed in quello dell'amministrazione; gli viene conferito il titolo di 'conte di Rumford' (in seguito gli verrà eretta una statua in una strada principale di Monaco).

Qui compie importanti osservazioni:

"Essendo impegnato [...] a sovrintendere all'alesatura dei cannoni, fui colpito dal grado considerevolissimo di calore che acquista in breve tempo una canna di un pezzo di artiglieria di ottone quando viene alesata; e dal calore ancora più intenso (molto maggiore di quello dell'acqua bollente, come trovai facendo esperimenti) della limatura metallica così prodotta; [...] la sorgente del calore generato dall'attrito, in questi esperimenti, appare inesauribile."



*"Non val quasi la pena di aggiungere che una cosa che un qualsiasi corpo isolato [...] può continuare a fornire senza limitazione non può essere una sostanza materiale, e mi pare che sia estremamente difficile, se non del tutto impossibile, formarsi una qualsiasi idea distinta di qualcosa che possa essere eccitato e comunicato nella maniera in cui fu eccitato e comunicato il calore in questi esperimenti, se non nell'ipotesi che esso sia **movimento**."*

Incompatibilità con una teoria materiale del calore; moto molecolare o vibrazioni come causa di esso; dai dati quantitativi di Rumford si deduce 1 caloria = 5.5 Joule (invece di 4.18).

Rumford esercita la professione di spia; è inventore, sognatore in campo sociale e filantropo. Fonda la Royal Institution, usando le ricchezze accumulate in modi non sempre confessabili; ne pone a capo H. Davy (1778 -1829) dimostrando di saper giudicare bene gli uomini.

Istituisce la *Rumford Medal*, una delle massime onorificenze tuttora conferite dalla Royal Society.

Si reca in seguito a Parigi, ben accolto da Napoleone e da Talleyrand; sposa la vedova di Lavoisier; mantiene contatti con gli scienziati dell'Accademia, tra cui Lagrange e Laplace.

Muore nel 1814 a Auteil.

Esperimento di Davy: sfregamento sotto vuoto di due pezzi di ghiaccio con conseguente produzione di calore e quindi di acqua. Davy lo spiega parlando di *"vibrazione dei corpuscoli costituenti il corpo"*.



La gran parte degli scienziati, che si muoveva in un preteso ambito newtoniano, resta legata alla dottrina del calorico, anche a dispetto delle affermazioni dello stesso Newton (Ottica, questione 18):

"Il calore di un ambiente caldo non si trasferisce attraverso il vuoto mediante le vibrazioni di un mezzo più sottile dell'aria che, quando l'aria è stata tolta, rimane sempre? E non è questo mezzo lo stesso mediante il quale la luce si rifrange e si riflette e mediante le cui vibrazioni la luce trasmette il calore ai corpi...? E le vibrazioni di questo mezzo in corpi caldi non contribuiscono all'intensità e alla durata del caldo in questi corpi? E i corpi caldi non comunicano il loro calore a quelli freddi contigui mediante le vibrazioni di questo mezzo propagantisi dai primi ai corpi freddi?".

Young (1773-1829), che si riteneva antinewtoniano perché considerava oppresso, oppressivo e privo di slanci innovatori l'ambiente scientifico dominato dall'autorità di Newton, riprendendo le affermazioni dello stesso Newton, dice

"Se il calore non è una sostanza, deve essere una qualità; e questa qualità può essere solo moto. Era opinione di Newton che il calore consista in un piccolo moto vibratorio delle particelle dei corpi, e che questo moto sia comunicato, attraverso un vuoto apparente, dalle vibrazioni di un mezzo elastico che interviene anche nei fenomeni luminosi. Se gli argomenti che sono stati avanzati ultimamente a favore della teoria ondulatoria della luce sono ritenuti validi, vi saranno ragioni ancora più forti per ammettere questa dottrina riguardo al calore, e sarà solo necessario supporre che le vibrazioni e ondulazioni, che soprattutto lo costituiscono, siano più ampie e più forti di quelle della luce, mentre al tempo stesso le più piccole vibrazioni luminose, e anche le radiazioni oscure che derivano da vibrazioni ancora più piccole possono, forse, se sufficientemente condensate, contribuire a produrre gli effetti del calore".

In Inghilterra, l'industrializzazione e l'uso delle macchine a vapore portano a studi empirici sul calore (Watt), ma senza nessuna elaborazione teorica.

In Francia questa elaborazione teorica porta al **rafforzamento della teoria del calorico**.

Nella *Teoria analitica del calore* (1822), J.B. Fourier studia i meccanismi di propagazione del calore attraverso i corpi solidi ed elabora una teoria matematica del calore basandosi essenzialmente sul fenomeno della conduzione, senza fare ipotesi sulla natura del calore stesso.

Trova la legge secondo cui la quantità di calore che ogni secondo passa attraverso una sbarra della sezione di un centimetro quadrato è proporzionale alla caduta di temperatura per ogni centimetro di lunghezza del conduttore, misurata lungo la direzione nella quale fluisce il calore (la quantità di calore che fluisce è proporzionale al gradiente termico).

Ma afferma

"Qualunque possa essere la portata delle teorie meccaniche, esse non si possono applicare agli effetti del calore. Questi infatti costituiscono un ordine particolare di fenomeni, che non possono essere spiegati mediante i principi del moto e dell'equilibrio".



Laplace corregge la formula data da Newton per la **velocità del suono**, sottolineando che le onde sonore producono **compressioni adiabatiche** e non isoterme.

Nel calcolo dell'elasticità adiabatica di un gas, Laplace, come Poisson, **fa uso della teoria del calorico** e ottiene risultati in accordo con l'esperienza.

Anche le misure dei calori specifici **sembrano** essere in accordo con questa teoria.

S. Carnot (1796 – 1832)

Nasce in una importante famiglia francese; il padre, il generale Lazare Carnot, aveva avuto un ruolo decisivo nell'organizzazione delle truppe rivoluzionarie nel 1794.

Lazare Carnot (1753 – 1823), acceso rivoluzionario (aveva votato a favore della esecuzione capitale del re), si era in seguito associato a Napoleone, diventando suo ministro. Era anche matematico e scienziato (libro sul calcolo e famoso teorema di trigonometria). In *Essai sur les machines en général* (1783), si era occupato di macchine idrauliche con il fine di fare della scienza di esse una branca della meccanica. Aveva capito che, se si desiderava estrarre il massimo lavoro meccanico da un salto idraulico, l'acqua doveva entrare nelle turbine senza urti ed uscire senza velocità relativa.



I contributi di Lazare alla scienza delle macchine idrauliche saranno ben presenti nell'opera di Sadi; egli svilupperà la sua teoria delle macchine termiche in analogia con quelle idrauliche.

Il secondo figlio di Lazare, Hyppolyte, diventerà un politico di rilievo e suo figlio (chiamato Sadi, come lo zio) sarà Presidente della Repubblica.

Dopo i 100 giorni di Napoleone e la sconfitta di Waterloo, Lazare viene esiliato dai Borboni e muore a Magdeburgo.

Sadi riceve la prima educazione dal padre, fino a quando viene ammesso all'École Polytechnique, dove primeggia.

Riceve diversi incarichi nell'esercito e poi come ingegnere nei servizi civili; si ritira dalla carriera militare nel 1828 con il grado di capitano; nel 1832 si ammala di scarlattina e finisce in ospedale; poco dopo la guarigione è colpito dal colera e muore a Parigi nel 1832, a soli 36 anni.

Per la brevità della vita e la grandezza dei risultati ottenuti, ricorda i suoi contemporanei Abel e Galois.

Nel 1824 aveva pubblicato (a sue spese) in un'edizione di 600 copie, *Réflexions sur la puissance motrice du feu*, suo unico lavoro scientifico, di 118 pagine.

Il libro passa quasi inosservato, sebbene sia stato presentato in uno degli incontri dell'Accademia. Sarà Clapeyron a studiare il libro, a riformularne le parti essenziali in forma analitica e pubblicarne i risultati nel 1834 (due anni dopo la morte di S. Carnot e 10 anni dopo l'uscita del libro); W. Thomson (Lord Kelvin) ne verrà a conoscenza nel 1849, attraverso l'articolo di Clapeyron.

S. Carnot aveva cominciato uno **studio scientifico della macchina a vapore**, spinto anche dal patriottismo, che gli faceva desiderare che la Francia superasse l'Inghilterra, che l'industrializzazione aveva reso potente.

Egli schematizza la macchina a vapore nel modo più astratto, usando **l'analogia con una turbina ad acqua**.

"Si può comparare con sufficiente esattezza la potenza motrice del calore con quella di una caduta d'acqua: ambedue hanno un massimo che non può essere superato, qualunque sia la macchina impiegata per ricevere l'azione del calore. La potenza motrice di una caduta d'acqua dipende dalla sua altezza e dalla quantità di liquido; la potenza motrice del calore dipende anche dalla quantità di calore impiegata e ... dall'altezza della sua caduta, e cioè dalla differenza di temperatura dei corpi tra i quali si scambia calorico. Nella caduta dell'acqua la potenza motrice è rigorosamente proporzionale alla differenza di livello tra il deposito superiore e quello inferiore. Nella caduta di calorico la potenza motrice aumenta, senza dubbio, con la differenza di temperatura tra il corpo caldo e il corpo freddo".

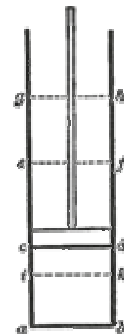
Massimo rendimento in una macchina idraulica:

l'acqua deve uscire dalla turbina a velocità pressoché nulla e, dentro la macchina, non deve dare colpi violenti alle parti mobili, per evitare inutili sprechi di energia.

Analogamente, in una macchina termica:

gli scambi di calore con l'esterno devono essere resi nulli (affinché tutto il calorico sia utilizzato per produrre potenza motrice) e, all'interno della macchina, gli scambi di calore devono avvenire tra parti che si trovino pressoché alla stessa temperatura (per evitare inutili sprechi di calorico nel riscaldare parti di macchine).

Errore di Carnot: come non si ha perdita d'acqua nel funzionamento di una macchina idraulica, allo stesso modo non si ha perdita di calorico nel funzionamento di una macchina termica (il calorico si conserva, è indistruttibile). Non è esso che è trasformato in lavoro-meccanico, è solo la sua caduta da una sorgente calda a una fredda che produce questo lavoro.



"Ovunque esista una differenza di temperatura, ovunque si possa ristabilire l'equilibrio del calorico, può prodursi anche potenza motrice."

"Il vapor d'acqua è un mezzo per realizzare questa potenza, ma non è l'unico: tutti i corpi che la natura ci offre possono impiegarsi a questo scopo".

Tutti i corpi, alternativamente scaldati e raffreddati, sono suscettibili di cambiamenti di volume e quindi possono spingere altri corpi sistemati alle loro estremità. I fluidi sono i più adatti perché sono soggetti a maggiori escursioni volumetriche, ma tutti i corpi, ugualmente, potrebbero essere usati.

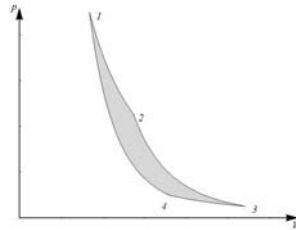
Questione importante:

"La potenza motrice del calore è immutabile in quantità o varia con l'agente che si usa per realizzarla?".

Carnot: il rendimento di un ciclo è indipendente dal mezzo usato; dipende solo dalla differenza di temperatura tra la sorgente calda e quella fredda e dalla quantità di calorico messa in gioco, inoltre "la potenza motrice aumenta con la differenza di temperatura" tra le due sorgenti.

Se non si perdesse calore nella sua trasmissione tra le due sorgenti e se la quantità di calorico ceduta dalla sorgente calda fosse esattamente uguale a quella ricevuta dalla sorgente fredda (senza perdite nel riscaldamento delle parti componenti la macchina) allora si avrebbe un massimo di rendimento. Ciò richiede anche che il ciclo sia **reversibile**.

Il **ciclo di Carnot** è un ciclo ideale che rappresenta il limite superiore di rendimento di una macchina reale.

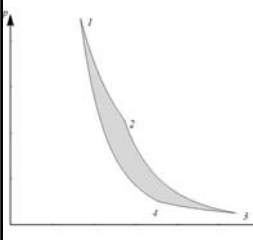
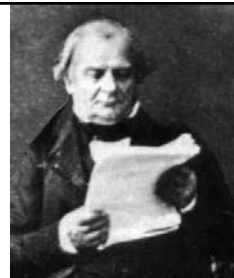


E. Clapeyron (1799-1864)

Nasce a Parigi, studia all'École Polytechnique; nel 1820 si reca a S. Pietroburgo dove resta per 12 anni.

Rientra in Francia dopo la Rivoluzione del 1830 e lavora nel campo delle reti ferroviarie e per il miglioramento tecnico delle locomotive.

1834: pubblica l'articolo *Driving force of the heat* in cui sviluppa il lavoro di S. Carnot, morto due anni prima, che presenta in modo più accessibile ed in forma analitica, mostrando il ciclo di Carnot come una curva chiusa sul piano p - V (di Clapeyron).



Scopre che l'area del "ciclo di Watt" dà una misura del lavoro fatto per percorrere un ciclo completo.

Propone di misurare il **rendimento** η di una macchina come il rapporto tra il lavoro fatto da una macchina L e la quantità di calore che la macchina ha assorbito dalla sorgente a temperatura più alta Q_2 durante un intero ciclo $\eta = L/Q_2$.

"Una quantità di azione meccanica e una quantità di calore che può passare da un corpo caldo a un corpo freddo sono quantità della stessa natura ed è possibile sostituirle l'una con l'altra".

Sempre nel 1834 mette insieme la legge di Boyle e la seconda legge di Gay-Lussac e ricava l'importantissima **equazione** che descrive il comportamento dei **gas perfetti**, $pV = R(t_c + 273.15)$.

J.R. Mayer (1814 – 1878)

Figlio di farmacista, studia medicina a Tubinga; nel 1840 si imbarca per un viaggio di un anno su una nave per Giacarta e l'Indonesia. Osservazioni e speculazioni durante il viaggio che lo portano ad una nuova e fondamentale concezione della conservazione dell'energia.



1842: *Bemerkungen über die Kräfte der unbelebten Natur*
(Osservazioni sulle forze della natura inanimata)

"La connessione naturale che esiste tra la forza di caduta, il movimento e il calore può essere concepita nel modo seguente ... La caduta di un peso ... deve essere, senza dubbio alcuno, correlata alla quantità di calore che conseguentemente si sviluppa; questa quantità di calore deve essere proporzionale alla grandezza del peso e alla sua distanza rispetto al suolo. Da questo punto di vista siamo con molta facilità condotti alle equazioni tra la forza di caduta, il movimento e il calore".

"Quanto è grande la quantità di calore che corrisponde a una data quantità di movimento o di forza di caduta? Ad esempio, dobbiamo accertare a quale altezza debba essere innalzato un dato peso rispetto al suolo, affinché la sua forza di caduta possa essere equivalente all'aumento di temperatura di un ugual peso d'acqua da 0° a 1°C."

Relazione di Mayer: $C_p - C_v = p_0 \Delta V$

Per l'aria trova circa 1.99 cal/mole/grado; dalle legge dei gas $pV = p_0 V_0 (1 + \alpha t)$ segue che, se la temperatura cambia di un grado a pressione costante, $p_0 \Delta V = p_0 V_0 \alpha = R = 8.31$ J/mole/grado; quindi 1 cal = 4.18 J (Mayer trova in realtà 365 kpm per 1 kcal, invece di circa 426).

L'equivalente meccanico della caloria di Mayer è pubblicato in *Die organische Bewegung im Zusammenhang mit dem Stoffwechsel* (Il movimento organico in relazione con il metabolismo) del 1845.

"Se confrontiamo questo risultato con l'operare delle nostre migliori macchine a vapore vediamo quanto sia piccola quella parte del calore applicato alla caldaia che viene realmente trasformata in movimento o in sollevamento di pesi; e tutto ciò può servire come una giustificazione dei tentativi di produrre movimento in modo più redditizio".

1846: *Dynamik des Himmels* (Dinamica celeste) in cui studia l'origine dell'energia solare considerando la possibilità che provenga da piogge di meteoriti.

Tentativo di suicidio nel 1850 e, da allora, intermittenti attacchi di pazzia.

Nel 1852 Helmholtz legge il suo articolo e gli dà ampio credito; corrispondenza con Clausius e Tyndall.

1870: socio corrispondente dell'Accademia francese.

1871: *Copley Medal* della Royal Society.

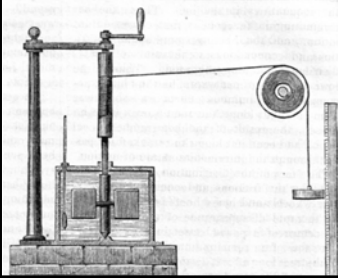
1878: morte di tubercolosi.

J.P. Joule (1818-1889)

Nasce presso Manchester, figlio di un ricco birraio; studi privati insieme al fratello (tra i maestri, J. Dalton); salute cagionevole e leggera deformità fisica. Attrazione per i giochi meccanici, che diventeranno argomento di seria ricerca scientifica.

Cerca di costruire moti perpetui usando batteria elettriche; riconosce i propri errori e passa a studiare il calore sviluppato da correnti elettriche.

Il calore che si sviluppa nei conduttori al passaggio di corrente si produce nei conduttori o proviene dalla pila? Poiché non rileva nessun raffreddamento simultaneo della pila, il calore si produce nel filo. Trova la **legge di Joule**, secondo la quale la quantità di calore che si sviluppa all'interno di un circuito percorso da corrente in un dato tempo è proporzionale alla resistenza del circuito stesso e al quadrato dell'intensità di corrente che lo attraversa.



Nel 1843 quando ancora non conosceva il risultato di Mayer, comincia una serie di esperienze, utilizzando quasi tutte le possibili trasformazioni energetiche all'epoca note (in particolare il suo "mulinello") per determinare l'**equivalente meccanico del calore**.

Joule ricava per l'equivalente meccanico della caloria il valore di 424 kgm per ogni grande caloria, cioè 4159 J/kcal, che è molto simile al valore oggi noto (4186 J/kcal).

Nel 1847, all'età di 28 anni, conferenza nel salone annesso alla chiesa di Sant'Anna in Manchester dal titolo *Sulla materia, la forza viva e il calore*:

"Ogni volta che la forza viva è apparentemente distrutta, in realtà si produce una quantità di calore che la equivale con esattezza per via di percussioni, di frizioni, o altre simili cause. Viceversa: il calore non può diminuire o essere assorbito senza produzione di forza viva e di una equivalente forza di attrazione nello spazio.... Calore, forza viva, attrazione nello spazio - e potrei anche aggiungere luce, se ciò occorresse ai fini di questa conferenza - possono convertirsi mutuamente, e in tali conversioni nulla va mai perduto" (I principio della termodinamica).

1847: incontro alla British Association di Oxford con W. Thomson (Lord Kelvin) e collaborazione.

Studiano l'effetto termico dell'espansione di un gas nel vuoto, già considerato da Gay-Lussac; quest'ultimo aveva osservato che la temperatura non varia; essi migliorano l'accuratezza delle misure e trovano una variazione, spiegata correttamente come conseguenza della dipendenza dell'energia interna di un gas (reale) dal volume.

I suoi scritti contengono pochissime formule; la limitata conoscenza della matematica lo svantaggerà rispetto a Thomson e Clausius.

1848: Joule si occupa di teoria cinetica dei gas.

1858: membro della Royal Society e *Royal Medal* due anni dopo.

1875: tracollo finanziario e difficoltà economiche; aiuto da parte degli amici che gli assicurano una pensione. Nello stesso anno effettua su richiesta della British Association una misura di precisione dell'equivalente meccanico della caloria, trovando 4.15 J/cal.

Muore nel 1889. Aveva detto *"Ho fatto due o tre cosette, ma nulla da farci del chiasso"*.

H. von Helmholtz (1821 – 1894)

Nasce a Potsdam, figlio di un insegnante di scuole medie; studi di medicina.

Helmholtz affronta dal punto di vista fisico il problema dell'origine del calore nei corpi animali: il **calore** dei corpi animali e il **moto** di cui essi sono capaci deve discendere, secondo lui, soltanto dal **cibo**.

Quindi (1) **energia chimica = calore = movimento**, (2) tutta l'energia è meccanica e si conserva.

1847: *Über die Erhaltung der Kraft (Sulla conservazione della forza)*, debutto in fisica di un giovane medico; il saggio presenta analogie con il lavoro di Mayer, ignoto a Helmholtz, ma è più solidamente strutturato; utilizza i valori numerici di Joule.

Nel saggio è enunciata **conservazione dell'energia** nella sua forma più completa e generale.

Helmholtz passa in rassegna tutti i rami della fisica applicandovi la conservazione dell'energia come ipotesi ragionevole, che non solo avrebbe spiegato tutti i fenomeni noti ma sarebbe anche stata feconda di ulteriori sviluppi.

Egli elabora matematicamente le sue considerazioni arrivando a risultati che poi confronta con i dati sperimentali. Dapprima considera i **fenomeni meccanici**, poi passa a dimostrare la validità del principio per i **fenomeni termici**.



Helmholtz passa poi a studiare l'equivalente meccanico nei fenomeni dell'elettricità, del magnetismo e dell'elettromagnetismo. Conclude scrivendo

"Credo di aver dimostrato ... che la legge di cui ci siamo occupati non contraddice alcuno dei fatti finora noti alle scienze della natura, ed è, invece, convalidata in modo sorprendente da un gran numero di tali fatti ... Lo scopo di questa ricerca, il quale può anche ottenermi venia della parte ipotetica della ricerca stessa, fu quello di esporre ai fisici, con la maggiore completezza possibile, l'importanza teorica, pratica ed euristica della legge di conservazione dell'energia, la cui esauriente convalida deve, forse, essere considerata come uno dei principali compiti della fisica nel prossimo futuro".

1848: professore di fisiologia a Königsberg (inventa l'oftalmoscopio e misura la velocità di propagazione degli impulsi nervosi).

1855: trasferimento a Bonn, come professore di fisiologia e anatomia.

Viaggi in Inghilterra e rapporti di amicizia con vari scienziati, tra cui W. Thomson (Lord Kelvin).

1858: trasferimento ad Heidelberg (ricerche sulla visione e sull'udito); scrive due importanti trattati sulla visione e sull'ottica fisiologica. Difende l'opinione secondo cui **la vita deve essere riducibile a fenomeni fisici e chimici**.

1870: professore a Berlino, con ottimo stipendio; studi di idrodinamica. Le sue lezioni non erano buone, ma dalla sua scuola usciranno H. Hertz, H.A. Rowland, A. Michelson.

1885: direzione della *Reichsanstalt*, istituzione finanziata da Siemens.

Muore nel 1894.

W. Thomson, alias Lord Kelvin (1824 – 1907)

Nasce a Belfast da genitori scozzesi; il padre James, di umili origini, era diventato un noto professore di matematica all'università di Glasgow (1832). I figli James (12 anni) e William (10 anni) ottengono il permesso di assistere alle lezioni del padre.

Già a 15 anni William leggeva la *Mécanique Analytique* di Lagrange e la *Théorie analytique de la chaleur* di Fourier.

Viaggio con tutta la famiglia nel continente (1839); William conosce già francese, tedesco e lingue classiche.

1841: si reca a Cambridge, al Peterhouse, meta tradizionale degli scozzesi. Publica alcuni articoli di matematica, raffina il gusto musicale e, nel complesso, si gode la vita. Nei *tripos* ottiene un deludente (!) secondo posto.

Completa l'educazione a Parigi, dove conosce J.C. Sturm, A.L. Cauchy, J. Liouville. Studia e assimila un importante, ma sconosciuto, saggio di G. Green sulle applicazioni dell'analisi matematica all'elettromagnetismo. Segue le lezioni di Regnault, di cui diventa assistente di laboratorio.

Viene a conoscenza dalla memoria di Clapeyron, la studia a fondo e si mette alla ricerca del lavoro di S. Carnot. Solo nel 1848 troverà una copia de *La puissance motrice du feu*.

1846: si libera la cattedra di filosofia naturale di Glasgow e, grazie agli sforzi del padre e alle lettere di supporto di G. Stokes e Regnault, ottiene l'incarico, all'età di 22 anni.



Thomson rimarrà a Glasgow per 53 anni.

Qui adatta un seminterrato a laboratorio, uno dei primi del suo genere. Lezioni due volte al giorno per quattro giorni alla settimana; brillanti, ma difficili. In aula mostrava esperimenti spettacolosi. Saltava da un argomento all'altro, ma nel complesso l'insegnamento era efficace.

Con P.G. Tait, professore ad Edimburgo, scrive il *Treaty on natural Philosophy* che rimane incompiuto; i due volumi pubblicati sono limitati alla meccanica. I contemporanei di Thomson li paragonavano ai *Principia*.

Nel 1848, dopo lo studio dell'articolo di Clapeyron e del lavoro di Carnot, si accorge che dai lavori di Carnot era possibile ricavare una **scala assoluta di temperature**.

Fino ad allora ci si era basati soltanto sulla dilatazione, mediante riscaldamento, di determinate sostanze (mercurio, alcool, acqua, gas...) e non c'era modo di raccordare le letture delle temperature di due strumenti diversi, a causa dei diversi coefficienti di dilatazione e della non linearità della dilatazione stessa in funzione del calore assorbito dalla sostanza.

Il termometro che dava miglior affidamento era quello ad aria, ma
"anche se in tal modo otteniamo un principio preciso per la costruzione di un sistema definito atto alla valutazione della temperatura, pure non possiamo ritenere di essere giunti a una scala assoluta, in quanto si fa essenzialmente riferimento a un corpo specifico, inteso come sostanza termometrica campione".



Thomson individua la possibilità di definire una scala di temperatura assoluta nella teoria di Carnot delle macchine termiche: il rendimento di una macchina termica è indipendente dal particolare fluido impiegato e dipende solo dalla quantità di calore in gioco e dalla differenza di temperatura esistente tra le due sorgenti.

Nel 1849 torna sui lavori di Carnot e rileva una fondamentale discordanza con i lavori di Joule: da una parte, quando si mettono a contatto semplicemente due corpi a diversa temperatura, il calore passa spontaneamente da quello a temperatura maggiore a quello a temperatura minore in modo completamente irreversibile non producendo alcun lavoro meccanico; dall'altra, in una macchina di Carnot, si ha sempre passaggio di calore da un corpo a una data temperatura a uno a temperatura più bassa, ma con produzione di lavoro meccanico e in modo totalmente reversibile.

Thomson, che fino ad allora aveva aderito alla teoria del calorico e, come Carnot, ne aveva sostenuto la conservazione nella macchina termina, abbandona questa teoria ed accetta quella di Joule.

Digressione: il rendimento di una macchina termica è $\eta = L/Q_2 = (Q_2 - Q_1)/Q_2 = 1 - Q_1/Q_2$.

$$\frac{Q_1}{Q_2} = f(t_1, t_2) = \frac{f(t_1, t_0)}{f(t_2, t_0)}; \quad f(t, t_0) = k\theta(t); \quad \eta = 1 - \frac{\theta(t_1)}{\theta(t_2)}$$

La temperatura assoluta è definita come $\theta(t)$. Essa non può essere negativa, altrimenti il rendimento sarebbe maggiore di uno. Essa coincide con la temperatura dei gas perfetti, con lo zero posto a -273.15°C .

Torneremo a parlare di Thomson in seguito, in relazione alla comparsa sulla scena di R. Clausius.

Gli studi sulla termodinamica sono il massimo contributo di Thomson alla fisica.

Nel campo dell'elettricità tratta con grande maestria un gran numero di problemi (elettrostatica, correnti transitorie, propagazione dell'azione elettrica, circuiti oscillanti, correnti alternate, ecc.) senza raggiungere, però, il grado di unificazione ottenuto da Maxwell.

Studia le possibili origini del calore solare (ipotesi: pioggia di meteoriti o contrazione gravitazionale) e le condizioni di temperatura sulla Terra. In entrambi i casi le sue stime sono più piccole di quelle corrette di un ordine di grandezza.

All'età di 31 anni ha pubblicato 90 articoli dei 661 complessivi che darà alle stampe.

Viene nominato direttore dell'Atlantic Telegraph Company (1856) che doveva collegare Europa e America con un cavo transatlantico. Negli anni precedenti aveva sviluppato una teoria della trasmissione dei segnali e conosceva l'importanza della conducibilità del rame. Partecipa a due spedizioni navali non coronate da successo nel 1856, ad una terza nel 1865 anch'essa infruttuosa, finché finalmente nel 1866 il quarto tentativo riesce. Thomson viene nominato 'Sir'.

Thomson diventa ricco e celebre. Gli strumenti che aveva progettato vengono costruiti in un officina di cui diventa socio e messi in commercio.

Nel 1870 muore la moglie, dopo 18 anni di matrimonio.



Nel 1871 acquista uno yacht da crociera, a bordo del quale trascorre la maggior parte del suo tempo, lavorando continuamente ai problemi di fisica sollecitati per caso durante la navigazione e discutendo con gli amici che invitava.

Nel 1876 inventa una bussola magnetica adatta per le navi di ferro, adottata poi dalle navi inglesi fino alla comparsa delle bussole giroscopiche.

Lavora per la British Association per definire un sistema di unità assolute e partecipa con ruolo dominante alla Conferenze di Parigi (1881) e di Chicago (1893) in cui le nuove unità vengono accettate.

Lalla Roskilly by J. MacFarlane



From Life of William Thomson, Baron Kelvin of Largs by Sylvanus F. Thompson, Macmillan Press 1910

Secondo matrimonio nel 1873 e trasferimento in un vasto castello a Largs, nei pressi di Glasgow, in cui installa, nel 1881, uno dei primi impianti per la luce elettrica.

Nel 1882 è nominato 'pari' ed entra nella Camera dei Lord, prendendo il titolo di Barone Lord Kelvin.

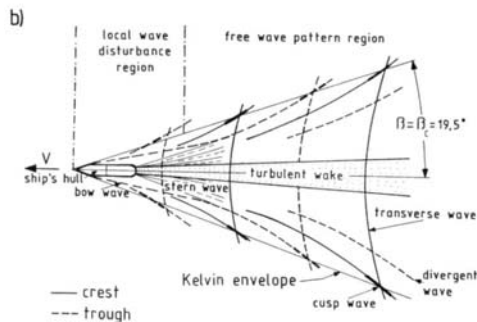
Vede le scoperte dei raggi X e della radioattività, ma la sua fisica stava diventando antiquata (aveva criticato la teoria elettromagnetica di Maxwell).

Muore nel 1907, rimpianto da molti; è sepolto accanto a Newton in Westminster.

Helmsford, Largs. Copyright Reserved (Courtesy of Physics and Astronomy)



Digressione:
la "scia di Kelvin"



R. Clausius (1822 – 1888)

Nasce a Koeslin, in Prussia; scuole medie a Stettino e università a Berlino; tra i docenti ha G.S. Ohm, P.G.L. Dirichlet e J. Steiner. Interrompe gli studi per difficoltà finanziarie; insegna al Gymnasium di Berlino, consegue il dottorato nel 1848.

Scriva alcuni articoli sui fenomeni ottici dell'atmosfera, trova un posto presso la Scuola Reale d'Artiglieria, diventa Privat Dozent all'Università di Berlino.

1850: *Über die bewegende Kraft der Wärme (Sulla forza motrice del calore)*, trattato in cui la **termodinamica** prende la forma in cui è nota oggi, superando indenne le rivoluzioni del XX secolo.

In questo lavoro **le idee di Carnot sono riconciliate con la conservazione dell'energia.**

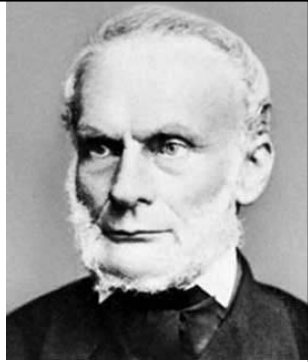
Nel 1855 chiamata all'Università di Zurigo e poi al Politecnico; poi due anni a Wuerzburg e infine a Bonn (1869) fino alla morte.

1870: viene ferito durante la guerra franco-prussiana, a cui partecipa come conducente di ambulanze.

1875: duro colpo per la morte della moglie mentre le dava il sesto figlio.

1886: secondo matrimonio con una donna molto più giovane.

1888: malattia (anemia perniziosa) e morte.



Nel suo trattato, dopo aver affermato il suo schierarsi con la teoria dinamica del calore, dice

"La nuova teoria [di Joule] non è in opposizione al principio fondamentale di Carnot ma contraddice soltanto l'asserzione ausiliaria secondo cui non si perde calore [in un ciclo]: in effetti, nella produzione di lavoro, può benissimo accadere che, nello stesso tempo, una certa quantità di calore venga consumata e un'altra trasferita da un corpo caldo a uno freddo, e che entrambe le quantità di calore siano in relazione definita rispetto al lavoro che è stato fatto".

Enuncia inoltre con chiarezza il **I principio della termodinamica**:

"In tutti i casi in cui si produce lavoro per mezzo del calore, viene consumata una certa quantità di calore che è proporzionale al lavoro fatto; e, reciprocamente, con la spesa di una uguale quantità di lavoro si produce una uguale quantità di calore".

Clausius ridiscute il ciclo di Carnot "rappresentato molto chiaramente in forma grafica da Clapeyron" e formula il **II principio della termodinamica**:

"il calore di per sé stesso non può passare da un corpo freddo a un corpo caldo".

Dopo l'uscita del trattato di Clausius, Thomson, dopo essersi convertito definitivamente alla teoria dinamica del calore, ritorna sull'argomento con varie memorie.

W. Thomson



Thomson prima di tutto realizza una netta e chiara distinzione tra i due principi a fondamento della "teoria della potenza motrice" (1851):

"Proposizione 1 (Joule) — Quando quantità uguali di effetto meccanico vengono prodotte, con qualsiasi mezzo, a partire da sorgenti puramente termiche, oppure vanno perdute in effetti puramente termici, vengono distrutte o generate quantità uguali di calore.

Proposizione 2 (Carnot e Clausius) — Se una macchina è tale che, quando viene fatta lavorare alla rovescia, le operazioni di tipo fisico e meccanico in tutte le parti dei suoi movimenti sono rovesciate, allora essa produce tanto effetto meccanico quanto quello che può essere prodotto, da una data quantità di calore, con una macchina termodinamica qualsiasi che lavori tra le stesse temperature di sorgente e refrigeratore".

Poi fornisce un enunciato del II principio che dimostra essere equivalente a quello di Clausius:

"È impossibile, ricorrendo a operazioni materiali inanimate, derivare effetto meccanico da una qualsiasi porzione di materia raffreddandola al di sotto della temperatura del più freddo fra gli oggetti circostanti".

Introduce infine (1852) **il concetto di dissipazione** dell'energia nei processi irreversibili e nelle trasformazioni aperte:

"Quando del calore viene creato mediante un processo irreversibile (quale ad esempio l'attrito), si ha una dissipazione di energia meccanica, ed è impossibile reintegrarla completamente nelle sue condizioni primitive. Quando del calore viene diffuso per conduzione si ha una dissipazione di energia meccanica, e una perfetta reintegrazione è impossibile...Esiste oggi nel mondo materiale una tendenza universale verso la dissipazione dell'energia meccanica".

Torniamo a Clausius. In alcune memorie del 1854, del 1862 e del 1865 formalizza le enunciazioni termodinamiche fino ad allora costruite con l'introduzione di alcune importanti funzioni termodinamiche come la 'energia interna' e la 'entropia'.

Il lavoro di Clausius porta alla fondazione della termodinamica dei processi reversibili, ma non riesce ancora a dire nulla (oltre allo scrivere delle disuguaglianze) sui processi irreversibili.

Nella memoria del 1865 compare la formulazione analitica del **I principio della termodinamica nella forma differenziale** che oggi conosciamo: $dQ = dU + dW$.

Clausius introduce poi il **concetto di entropia**. Già nel 1854 Clausius aveva individuato questa grandezza fisica e l'aveva chiamata 'valore equivalente di una trasformazione'. Vi ritorna nel 1862 e, dopo aver premesso che "il calore può essere trasformato in lavoro, oppure il lavoro in calore, mediante un processo circolare", cioè mediante un ciclo, prosegue

"I due tipi di trasformazione che sono stati citati sono correlati in modo tale che l'uno presuppone l'altro e che entrambi possono essere reciprocamente interscambiabili. Se chiamiamo equivalenti quelle trasformazioni che possono sostituirsi l'una all'altra... arriviamo alla seguente espressione: se la quantità di calore Q alla temperatura T è prodotta dal lavoro, allora il valore equivalente di questa trasformazione è Q/T ; e se la quantità di calore Q passa da un corpo a temperatura T_1 a un corpo a temperatura T_2 allora il valore equivalente di questa trasformazione è $Q/T_2 - Q/T_1$ ".

Tutte le trasformazioni che avvengono nel senso 'suggerito' dalla natura (passaggio di calore dai corpi caldi ai corpi freddi e trasformazioni di lavoro meccanico in calore) debbono avere un valore equivalente positivo, tutte le altre negativo.

La somma algebrica di tutti i valori lungo una trasformazione ciclica **può essere nulla soltanto se il processo ciclico è reversibile**, mentre è sempre positiva se il processo ciclico è irreversibile.

In un ciclo irreversibile (cioè reale, quello che la natura ci offre) **prevalgono le trasformazioni positive**, cioè le trasformazioni di lavoro meccanico in calore e il passaggio di calore dai corpi caldi ai corpi freddi. Le trasformazioni negative non possono mai prevalere; equivarrebbe a dire che la natura preferisce trasferire calore dai corpi freddi ai corpi caldi e trasformare calore in lavoro meccanico.

Per una macchina termica che svolge un ciclo scambiando calore con diverse sorgenti, si ha

$$\oint \frac{dQ}{T} \leq 0 \quad , \text{dove il segno } = \text{ è realizzato solo per cicli reversibili.}$$

Clausius introduce l'**entropia**, S , attraverso la relazione $S_B - S_A = \int_A^B \frac{dQ}{T}$, dove il passaggio da A a B avviene *reversibilmente*.

Nella memoria del 1865, Clausius scrive

“Possiamo dire che S indica il contenuto di trasformazione del corpo, così come diciamo che la quantità U è il contenuto di calore e lavoro del corpo stesso... Propongo di chiamare la grandezza S con il nome di entropia del corpo, partendo dalla parola greca $\tau\rho\omicron\mu\eta$ che significa trasformazione”.

Conclude la stessa memoria con

“Se, fra tutte le modificazioni di stato che avvengono nell'universo, le trasformazioni che si sviluppano in una certa direzione superano in grandezza quelle che si sviluppano in direzione contraria, allora la condizione generale dell'universo si modificherà sempre più lungo la prima direzione, e l'universo stesso tenderà continuamente ad avvicinarsi verso uno stato finale...”

“Possiamo allora esprimere in forma semplice le leggi fondamentali dell'universo che corrispondono alle due leggi fondamentali della teoria meccanica del calore:

- 1) L'energia dell'universo è costante.*
- 2) L'entropia dell'universo tende a un massimo.”*

L'entropia e il suo aumento rappresentano un fattore di merito delle trasformazioni termodinamiche.

L'energia tende a 'invecchiare' e questo invecchiamento dipende dall'abbassamento di temperatura e dalla conseguente comparsa di calore: più la temperatura, a cui avviene lo scambio di calore, è bassa, più l'energia è invecchiata e più è grande l'entropia che è, appunto, rappresentata da Q/T .

L'entropia, allo stesso modo del tempo, ha una direzione fissata di svolgimento: essa **aumenta sempre in ogni processo naturale** e cioè **in ogni processo irreversibile**.

I **fenomeni studiati dalla meccanica** e le relazioni che li descrivono **sono completamente reversibili** e, paradossalmente, possono fare a meno della unidirezionalità del tempo; con il II principio della termodinamica, si scopre che tutti i **fenomeni naturali sono irreversibili**, si svolgono cioè in modo tale da non poter essere invertiti, e quindi si fissa una direzione privilegiata, non solo per il tempo, ma anche per l'entropia.

L'irreversibilità è mera conseguenza del fatto che in ogni processo naturale si sviluppa calore e, poiché quest'ultimo ha una direzione privilegiata di marcia (dai corpi caldi ai corpi freddi), ne consegue l'irreversibilità di tutti i fenomeni.

La teoria cinetica

La **termodinamica** è un ramo della Fisica che può essere formulato in **modo assiomatico**. Essa, durante le rivoluzioni della Fisica del XX secolo è rimasta stabile come una roccia; i grandi innovatori, Planck ed Einstein, la usarono come un'ancora quando tutto sembrava dover essere messo in dubbio.

Essa, però, **non dice nulla sul comportamento microscopico** del sistema considerato.

Il bisogno di trovare una base più intuitiva alla termodinamica ha portato alla ricerca di una **teoria cinetica dei gas**.

I precursori

Per molto tempo i gas erano stati considerati **fluidi continui**. Il concetto di pressione è perfettamente compatibile con questa ipotesi.

Il primo ad ipotizzare e ad elaborare una teoria cinetica dei gas è Daniel Bernoulli (1700 - 1782) nel 1738. Egli riesce a dimostrare, con un semplice argomento, che la pressione di un gas obbedisce all'equazione

$$pV = \frac{1}{3} Nm \langle v^2 \rangle$$

ma non trova la relazione tra velocità e la temperatura.
Il suo tentativo non ha seguito.



Solo molti anni dopo, all'inizio del XIX secolo, si misurano i coefficienti di dilatazione dei gas a pressione o a volume costante e si trova che essi sono tra di loro uguali ed indipendenti dalla natura del gas (leggi di Gay-Lussac, 1802).

Emerge il **concetto empirico di temperatura assoluta**, $T=273+t_C$.

Un contributo importante giunge da A. Avogadro (1776 – 1856) che nel 1811 stabilisce il principio secondo cui **volumi uguali di gas differenti, nelle stesse condizioni di pressione e temperatura, contengono lo stesso numero di molecole**.

Mettendo insieme i fatti noti nel 1811, e cioè l'equazione di Bernoulli, l'equazione di Boyle, le leggi di Gay-Lussac, sarebbe stato possibile ottenere

$$pV = \frac{1}{3} N_A m \langle v^2 \rangle = RT$$

$$\frac{3}{2} kT = \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle$$

dove $k=R/N_A$ è una costante universale. Tuttavia per molti anni nessuno riuscirà a mettere insieme queste cose. La stessa equazione di stato di un gas perfetto verrà scritta da Clapeyron solo nel 1834.



J. Herapath (1790 – 1868)

Nasce a Bristol, figlio di un produttore di malto. Lavora nell'azienda del padre, ma ha talento matematico. Nel 1815 si sposa, abbandona le occupazioni precedenti e fonda una scuola di matematica.

Nel 1820 scrive alcuni articoli sulla teoria cinetica dei gas, ma non riesce a farli pubblicare dalla Royal Society. Nel 1821 scrive un importante lavoro, pubblicato su *Annals of Philosophy*, in cui però commette l'errore di porre la temperatura proporzionale alla velocità.

Eserciterà una certa influenza sui suoi successori. Sarà citato da Joule, Maxwell ed altri.

J. Waterston (1811 – 1883)

Figlio di un fabbricante di ceralacca di Edimburgo e parente di R. Sandeman, fondatore della setta cui apparterrà anche Faraday. Cresce in condizioni di agiatezza. Studia all'Università di Edimburgo, poi lavora nelle ferrovie a Londra.

Nel 1839 riceve e accetta un'offerta per insegnare in India, dove ha molto tempo da dedicare a studi che vengono pubblicati, ma non suscitano interesse. Vi resta fino al 1857.

Nel 1845 invia una memoria veramente importante alla Royal Society, che viene respinta; nel 1851 la British Association gli pubblica un sommario che conteneva i fondamenti della teoria cinetica, ma che non sarà capito dal mondo scientifico. Solo nel 1891 Lord Rayleigh lo troverà per caso negli archivi e lo pubblicherà su *Philosophical Transaction* un anno dopo. Aveva scoperto **l'equipartizione dell'energia ed il valore assoluto della velocità molecolare media.**

A.K. Krönig (1822 – 1879)

Noto professore alla Realschule (Scuola Politecnica) di Berlino ed editore della rivista *Fortschritte der Physik*.

Egli **riesce ad attirare l'attenzione sulla teoria cinetica**. Pubblica un articolo sugli *Annalen* (rivista tra le più importanti), in cui spiega secondo la teoria cinetica le leggi di Boyle e di Gay-Lussac, oltre a varie questioni, già risolte da Waterston.

È probabile che il suo lavoro non sia indipendente da quello di Herapath e Waterston.

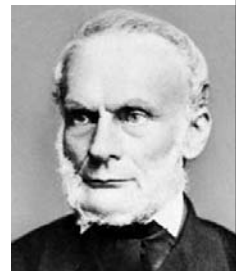
In Germania c'erano le condizioni per portare a maturazione le "nuove" idee sulla teoria cinetica.

R. Clausius (1822 – 1888)

Nel 1857 scrive *Über die Art der Bewegung, die wir Wärme nennen* (Sul tipo di movimento che chiamiamo calore) in cui inizia un suo nuovo filone di ricerca, gettando le basi della moderna teoria cinetica dei gas.

"La pressione del gas contro una superficie fissa è causata dalle molecole che urtano in gran numero su di essa e rimbalzano. La forza che così ne nasce è, in primo luogo, a parità di velocità del moto, inversamente proporzionale al volume della quantità fissata del gas; e in secondo luogo, a parità di volume, proporzionale alla forza viva del moto di traslazione."

$$p = c_1 \frac{E}{V}$$



"Dalla legge di Gay-Lussac sappiamo che, a volume costante, la pressione di un gas perfetto cresce nello stesso rapporto della temperatura...assoluta. Di qui ... segue che la temperatura assoluta è proporzionale alla forza viva del moto di traslazione delle molecole ..."

$$p = c_2 \frac{T}{V} \rightarrow T = c_3 E$$

"La quantità di calore che deve essere fornita al gas, a volume costante, per aumentare la sua temperatura, deve essere considerata come un aumento della forza viva nel gas, nella misura in cui, in tal caso, non si compie alcun lavoro che potrebbe consumare calore.."

"Per soddisfare strettamente le leggi di [Boyle-] Mariotte e [Volta-] Gay-Lussac, e altre ad esse connesse, il gas deve soddisfare le seguenti condizioni rispetto alla situazione delle molecole:

- 1) Lo spazio realmente riempito dalle molecole del gas deve essere infinitesimo in rapporto all'intero spazio occupato dal gas stesso.*
- 2) La durata di un urto, cioè il tempo richiesto per produrre una variazione del moto di una molecola che avviene quando essa urta un'altra molecola o una superficie fissa, deve essere infinitesimo rispetto all'intervallo di tempo tra due collisioni successive.*
- 3) L'influenza delle forze molecolari deve essere infinitesima."*

Quando queste condizioni sono rispettate, si ha un gas ideale (o perfetto); man mano che ci si allontana da esse si hanno le deviazioni proprie che fanno discostare il comportamento dei gas reali da quelli ideali.

Sviluppando queste ipotesi, con dei conti piuttosto semplici, Clausius ritrova, **da un punto di vista microscopico, le equazioni che descrivono il comportamento dei gas perfetti.**

In particolare calcola la velocità media delle molecole di alcuni gas sottoposti alla pressione di una atmosfera. Questi **valori di velocità**, calcolati sia da Clausius che da Joule, sembrano **elevatissimi**: dell'ordine di varie centinaia di metri al secondo.

Molte obiezioni venivano mosse contro i metodi che avevano portato a quei risultati:

"se le molecole si muovono lungo tratti rettilinei (e a quelle elevate velocità), allora dei volumi di gas messi a contatto reciproco debbono necessariamente mescolarsi molto rapidamente — un risultato, questo, che non si verifica nella realtà. [E inoltre] come può accadere che il fumo del tabacco sospeso in una stanza rimane così a lungo disposto in strati fermi?"

Clausius, in un articolo del 1858: dato l'elevatissimo numero delle molecole che costituiscono il gas contenuto, ad esempio, in una stanza, c'è una **elevatissima probabilità che una molecola nel suo moto traslatorio, urti successivamente molte molecole.**

La sua traiettoria non deve essere più pensata come una retta, ma come una spezzata costituita da tanti piccoli segmenti, di modo che il tempo necessario a percorrere un tratto relativamente breve e relativamente lungo. Quindi

"solo un numero relativamente piccolo di atomi può giungere rapidamente a grande distanza, mentre le quantità maggiori del gas si mescolano gradualmente nelle zone relative alla superficie di contatto".

Abbiamo già parlato dei risultati che, a partire dal 1859 Maxwell ottiene nella teoria cinetica dei gas.

Grazie ai risultati di Maxwell (distribuzione delle velocità delle particelle di un gas, precisazione del concetto di libero cammino medio) diventa possibile passare ad altre importantissime elaborazioni della teoria, che forniscono interpretazioni microscopiche di fatti fino ad allora conosciuti solo macroscopicamente e/o empiricamente:

- fenomeni di diffusione, di soluzione, di attrito e di propagazione del calore;
- diventano comprensibili alcune 'irregolarità' dei calori specifici dei gas e dei solidi e le deviazioni dalla legge di Dulong (1785-1838) e Petit (1791-1820) (*il calore specifico è uguale per tutti i solidi*);
- si cominciano a capire le ragioni delle deviazioni del comportamento dei gas reali da quello dei gas perfetti;
- si calcola il numero di molecole contenute in un centimetro cubo di gas in condizioni normali (**numero di Loschmidt** = $2.687 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$);
- si calcola il numero di molecole contenute in una grammomolecola (**numero di Avogadro**);
- si calcolano le dimensioni delle molecole;
- ci si avvia alla soluzione del problema della liquefazione di tutti i gas;
- si danno le prime spiegazioni del moto browniano.

Problema: se i **fenomeni meccanici** sono **reversibili**, come spiegare l'**irreversibilità dei fenomeni naturali**? Come dedurre la crescita dell'entropia dalla meccanica?

L. Boltzmann (1844 – 1906)

Nasce a Vienna, figlio di un esattore delle tasse; infanzia in provincia (Wels, Linz), ma università a Vienna (docenti, J. Stefan (1835 – 1893) e J. Loschmidt (1821 – 1895)). Studi ultimati nel 1864.

Nel 1867 è Privat Dozent. Insegnamento di matematica a Graz (1869), poi Heidelberg e Berlino (1869 – 1871) dove incontra Kirchhoff e von Helmholtz, Vienna (1873 – 1876) e ancora Graz. È ormai noto e diversi giovani brillanti si recano a Graz a lavorare con lui (W. Nerst, S. Arrhenius).

Nel 1890 si trasferisce a Monaco, ma nel 1894 torna a Vienna per prendere il posto di Stefan; dopo due anni a Lipsia, si stabilisce definitivamente a Vienna.

A Lipsia aveva tentato il suicidio, ma era sopravvissuto; nel 1906, durante una vacanza a Duino, presso Trieste, pone fine ai suoi giorni.

Pur essendo uno dei fisici più noti del suo tempo, si sentiva, senza motivo reale, isolato e intellettualmente abbandonato da tutti, cadendo in profonde crisi depressive.

Aveva avuto diverse lauree *ad honorem*, era membro delle maggiori accademie, per i suoi 60 anni era stato onorato con una *Festschrift* con i contributi di Arrhenius, Lorentz, Mach, Nerst, Planck, Sommerfeld, van der Waals, Wien e molti altri.



Pur essendo un fisico teorico, Boltzmann aveva eseguito **misure pregevoli della costante dielettrica e dell'indice di rifrazione di gas e solidi**, per trovare conferme alla teoria di Maxwell (1874).

Era estremamente sensibile agli attacchi sul piano intellettuale; si offendeva facilmente, ma ciò non gli impediva di batteggiare in dure polemiche.

Era un ottimo conferenziere; i suoi corsi erano seguiti da un pubblico vasto, oltre che dagli studenti. Temperamento artistico e doti letterarie; buon pianista (ospitava eccellenti dilettanti di musica che suonavano regolarmente in casa sua).

Numerosi viaggi, di cui tre negli Stati Uniti.

Boltzmann ha scritto molti articoli, lunghi e pieni di calcoli complicati. Maxwell dichiarava di non capirlo.

Boltzmann aveva invece un vero culto per Maxwell: in una delle sue prime esposizioni della teoria elettromagnetica (1891-1893) aveva scelto come epigrafe *"War es ein Gott der diese Zeichen schrieb?"* (Goethe).

Sulla sua tomba, a Vienna, è incisa la formula $S = k \log W$, dove $k = R/N_A$ è la costante universale che porta il suo nome.



Il contributo scientifico

Il I principio della termodinamica era stato ridotto alla meccanica classica. Boltzmann cerca di fare la stessa cosa con il II principio. In un lavoro del 1866 cerca

"di dare una dimostrazione generale, puramente analitica della seconda legge della termodinamica e di scoprire il teorema che le corrisponde in meccanica".

Nei lavori del 1868 e del 1872 Boltzmann si converte completamente alla teoria cinetico-molecolare ricavando alcune importanti conseguenze dalla legge di distribuzione delle velocità stabilita da Maxwell.

Riesce a calcolare **l'evoluzione di un sistema di particelle** che abbia inizialmente una **qualsivoglia distribuzione di velocità**: questo sistema **tende ad assumere la distribuzione di velocità di Maxwell**, a seguito degli urti successivi delle particelle tra loro.

La distribuzione di Maxwell assume il significato di **distribuzione più probabile (all'equilibrio)** verso cui tendono tutte le altre possibili distribuzioni (lontane comunque dall'equilibrio).

Fatto di grande portata: in natura si tende in modo irreversibile verso l'equilibrio; si ritrova l'irreversibilità insita nel secondo principio.

Nel 1872 scrive:

"gli eventi più casuali, quando essi avvengono nelle medesime proporzioni, danno gli stessi valori medi... [e] le molecole di un corpo sono realmente così numerose e il loro movimento è talmente rapido che noi non possiamo percepire altro che valori medi ..."

Considerazione molto importante: usando i valori medi non serve più calcolare le equazioni del moto per ogni particella; **lo stato termodinamico risulta individuato da pochi parametri macroscopici** che possono essere ricavati come valori medi dei comportamenti microscopici delle molecole.

"Qualunque sia la distribuzione iniziale dell'energia cinetica, nel corso di un tempo molto lungo essa deve sempre, necessariamente, tendere verso quella trovata da Maxwell ... [e che quindi esiste] una certa funzione E che può solo aumentare in conseguenza del moto molecolare, e in un caso limite può rimanere costante ... e questa funzione coincide, a meno di un fattore costante, con il valore trovato per il ben noto integrale di dQ/T ", cioè l'entropia.

"Abbiamo quindi aperto la via a una dimostrazione analitica della seconda legge in un modo completamente diverso da quelli indagati finora. Finora l'obiettivo era stato di mostrare che l'integrale di dQ/T fosse uguale a zero per processi ciclici reversibili, ma non è mai stato mostrato analiticamente che questa quantità è sempre positiva per processi irreversibili, che sono i soli che avvengono in natura. Il processo ciclico reversibile è solo un ideale, che si può approssimare più o meno bene ma che non si può mai raggiungere".

L'entropia di Clausius comincia ad acquistare un significato direttamente connesso alla situazione microscopica del sistema. La 'contropartita' è **l'ingresso della probabilità in fisica**.

Obiezioni di Loschmidt (1876): come è possibile che delle molecole, trattate analiticamente con gli strumenti reversibili della meccanica classica, possano dare un risultato di irreversibilità? Come è possibile che la meccanica di Newton, applicata a un sistema di particelle, generi il II principio della termodinamica?

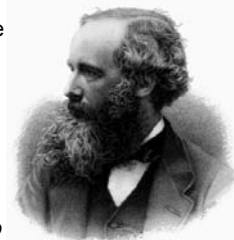
Già nel 1871 Maxwell insisteva sul carattere statistico delle leggi della termodinamica, dicendo che il II principio della termodinamica è certamente vero

"finché abbiamo a che fare con i corpi nel loro insieme, senza la possibilità di osservare o toccare le singole molecole di cui essi sono composti".

"Ma se noi concepiamo un essere le cui facoltà siano così aguzzate che egli può seguire ogni molecola nel suo cammino, tale essere, i cui attributi sono essenzialmente finiti come i nostri, sarebbe capace di fare ciò che per noi è attualmente impossibile. Noi abbiamo visto infatti che le molecole in un recipiente pieno d'aria a temperatura uniforme si muovono con velocità per nulla uniformi, anche se la velocità media di ogni insieme di esse sufficientemente numeroso, arbitrariamente scelto, è pressoché uniforme. Supponiamo adesso che tale recipiente sia diviso in due parti, A e B, da un setto in cui vi sia un piccolo foro, e che un essere che può vedere le singole molecole apra e chiuda questo foro in modo da permettere solo alle molecole più veloci di passare da A a B e solo alle più lente di passare da B ad A. In questo modo, senza compiere lavoro, egli innalzerà la temperatura in B e abbasserà quella di A, contraddicendo la seconda legge della termodinamica..."

L'essere in questione è il famoso **diavolello di Maxwell**.

"Dovendo noi trattare di corpi materiali nel loro insieme e non potendo osservare le singole molecole, siamo costretti ad adottare quello che io ho descritto, come il metodo statistico di calcolo e ad abbandonare il vero metodo esatto della dinamica, in cui seguiamo con il calcolo ogni movimento".



Nel 1877 Boltzmann pubblica due importantissime memorie nelle quali risponde alle obiezioni di Loschmidt:

"se noi vogliamo fornire una prova puramente meccanica del fatto che tutti i processi naturali si svolgono in modo che si abbia un aumento di entropia, dobbiamo assumere che il corpo sia un aggregato di punti materiali".

Poi discute l'applicazione della teoria della probabilità a un sistema termodinamico, con una grossa novità: non si considera l'enorme numero di molecole costituenti un gas come unico sistema termodinamico.

Si considera invece il singolo **sistema termodinamico macroscopico come costituito, istante per istante, da un enorme numero di stati dinamici microscopici** differenti tra loro per la diversa configurazione o distribuzione (di posizioni e velocità) delle singole molecole.



"Ogni distribuzione di stati non uniforme, non importa quanto improbabile possa essere, non è mai assolutamente impossibile. È chiaro che ogni singola distribuzione uniforme che può realizzarsi dopo un certo tempo da qualche particolare stato iniziale, è altrettanto improbabile di una singola distribuzione non uniforme... È solo per il fatto che le distribuzioni uniformi sono molto più numerose di quelle non uniformi che la distribuzione di stati diventerà uniforme con l'andare del tempo ... [Quindi], dato che il numero di distribuzioni uniformi è infinitamente maggiore di quello delle distribuzioni non uniformi, il numero di stati che portano a distribuzioni uniformi dopo un certo tempo t, è molto più grande del numero di quelli che portano a distribuzioni non uniformi ... [e] quest'ultimo caso è straordinariamente improbabile e può essere considerato impossibile ai fini pratici."

"Lo stato iniziale di un sistema sarà, nella maggior parte dei casi, uno stato molto poco probabile e il sistema tenderà sempre verso degli stati più probabili, fin quando giungerà allo stato più probabile, cioè allo stato di equilibrio termodinamico. Se applichiamo questo al secondo principio della termodinamica, potremo identificare la grandezza che si chiama di solito entropia con la probabilità dello stato corrispondente".

Un sistema isolato tende all'equilibrio termodinamico, cioè allo stato microscopico cui compete il maggior numero di stati microscopici che lo realizzano, cioè **allo stato macroscopico più probabile**. Come **la probabilità tende a diventare massima**, anche **l'entropia tende ad aumentare**: $S = k \log W$. (Wahrscheinlichkeit = probabilità)

Il II principio diventa un teorema della teoria della probabilità. Si continua ancora ad affermare la reversibilità delle leggi meccaniche che governano le interazioni tra le molecole, ma si afferma che questa reversibilità è estremamente improbabile nei fenomeni naturali.

Esempio, recipiente isolato, diviso da un setto in due parti A e B:

numero molecole	numero stati con le molecole tutte in A	numero stati con distribuzione uniforme tra A e B
4	1	6
10	1	252
12	1	924
20	1	184756
100	1	$\sim 10^{29}$

Negli anni seguenti ci sono importanti aggiustamenti e perfezionamenti ad opera ancora di Maxwell, di Boltzmann e di vari altri.

Helmholtz nel 1882 introduce nella termodinamica i concetti di ordine e disordine, iniziando a considerare l'entropia come una misura del disordine. In questo modo i processi più probabili sono quelli che fanno passare il sistema termodinamico a stati sempre più disordinati, mentre è solo il moto molecolare ordinato quello che è in grado di essere convertito in altre forme di lavoro meccanico.

W. Nerst (1864 - 1941) nel 1906 enuncia il terzo principio della termodinamica:

"in una trasformazione qualunque, che avvenga allo zero assoluto, la variazione di entropia è nulla" oppure "è impossibile raggiungere lo zero assoluto mediante un numero finito di trasformazioni".

J.W. Gibbs (1839 - 1903) nei suoi *Elementary principles of statistical mechanics* introduce lo **'spazio delle fasi'** e sviluppa in modo decisivo i metodi della meccanica statistica arrivando a delle condizioni generali che permettono una trattazione molto completa dei sistemi termodinamici.

Tuttavia, il nocciolo della meccanica statistica era stato costruito al 1877 con i lavori di Boltzmann.

