CARLO TARSITANI (*)

La fisica del calore nell'opera di Rudolf Clausius (**)

Riassunto - Uno studio più approfondito della prima memoria di Clausius sulla termodinamica mette in evidenza che la natura ed il significato del concetto di calore costituiscono per il fisico tedesco un tema centrale. La ridefinizione del concetto di calore data da Clausius è indicativa di un approccio originale alla termodinamica e può inoltre chiarire la vera natura delle divergenze che ebbe con la scuola britannica.

Heat Physics in Clausius Work

Abstract - A closer study of Clesius' first memoir on thermodynamics shows that the nature and meaning of the concept of heat was a central issue for the german physicist. The redefinition of the concept of heat by Clausius is indicative of an original approach to thermodynamics which may also clarify the real nature of the divergences with the British school.

Premessa

Come è ampiamente noto, intorno alla metà del secolo scorso il concetto di calore mutava radicalmente significato non solo con l'abbandono della teoria del calorico e l'affermazione di una concezione «dinamica» o «cinetica»,[1] ma anche, e soprattutto, in seguito alla formulazione della termodinamica. In base al I principio della termodinamica, infatti, non aveva più senso dire «il corpo A contiene una certa quantità di calore», dato che la grandezza «calore» cessava di denotare una funzione di stato, ovvero una proprietà fisica che caratterizza un sistema che si trovi in un determinato stato fisico. Ciò rendeva, inoltre, problematica e ambigua la convinzione, assai diffusa nell'epoca e anche in tempi più recenti, che il nome «calore» designasse una «forma di energia»[2] ovvero una «forma di movimento», convinzione resa ancora più problematica dal significato del II principio della termodinamica e dalla scoperta dell'irreversibilità dei processi termodinamici reali.

(*) Dipartimento di Fisica, Università degli Studi «La Sapienza», Piazzale Aldo Moro 5, 00183 Roma.

(**) Lavoro dedicato al Professor G.B. Marini-Bettòlo, Uno dei XL, in occasione del 75° compleanno.

[1] Si veda un proposito: F. Sebastiani e C. Tarsitani, «Del calore come sostanza di calore come forma di energia: l'affermazione della concezione cinetica», in corso di stampa sul *Giornale di Fisica*.

[2] Cfr.: G. Cortini, «Il concetto di calore e il I principio della termodinamica», in AA.VV., *Calore, energia, entropia* (a cura di M. Vicentini e C. Tarsitani), Franco Angeli, Milano, 1991, pp. 61-72.

Riteniamo che lo scienziato che, per primo, avvertì con chiarezza l'esigenza di questa profonda trasformazione concettuale e ne fece uno dei problemi di fondo della sua ricerca fu Rudolf Clausius. Nel presente saggio verrà quindi analizzata l'evoluzione della concezione fisica del calore nell'opera di Clausius prendendo in esame i principali contributi che egli fornì alla formulazione originaria e alla successiva elaborazione della teoria termodinamica a partire dal 1850. In questi contributi trovava espressione, in forme talora ambigue e contraddittorie, la radicale «variazione di significato» del termine «calore» e si delineava un approccio originale alla termodinamica, che si differenziava ad esempio dalle proposte che si andavano elaborando in Gran Bretagna, soprattutto ad opera di W. Thomson e dei suoi collaboratori. Siamo, infatti, convinti chei contrasti e le polemiche tra Clausius e gli scienziati inglesi più che riguardare pretestuose e nazionalistiche polemiche di priorità, investissero in primo luogo i fondamenti concettuali delle nuove acquisizioni teoriche e le ripercussioni che esse avevano nei confronti dell'immagine della realtà fisica nel suo complesso.

1. Il contributo del 1850 e la rifondazione della scienza del calore

Il problema

Con l'articolo «Sulla potenza motrice del calore e sulle leggi circa la natura del calore che ne sono deducibili», pubblicato sugli *Annales der Physik*[3] nel 1850, Clausius formulava per la prima volta, chiaramente e organicamente, le basi della termodinamica moderna.

I suoi interlocutori erano soprattutto gli scienziati inglesi, in particolare Joule e William Thomson, che negli anni immediatamente precedenti avevano posto il problema di una rifondazione della scienza del calore, essendo, il primo, convinto di aver dimostrato la piena e totale convertibilità reciproca di calore e lavoro meccanico, con il necessario corollario dell'interpretazione della natura del calore come «forza viva» dei moti microscopici, e avendo, il secondo, riproposto e sviluppato il contributo di Sadi Carnot alla teoria delle macchine termiche e allo studio dei processi di trasformazione del calore in lavoro meccanico. Che le due prospettive non fossero facilmente conciliabili è dimostrato dal vivace dibattito tra i due scienziati inglesi, che si sviluppa a partire dal loro incontro al congresso di Oxford della British Association for the Advancement of Science, nel 1847. E sono proprio le gravi difficoltà che avevano «bloccato» Thomson, nel suo tentativo di preservare il nucleo centrale della teoria di Carnot anche avendo accettato le scoperte di Joule e il principio di conservazione dell'energia, che Clausius si proponeva di superare con l'articolo del 1850.

Nelle pagine introduttive del suo articolo,[4] Clausius chiariva la portata del suo intervento: la teoria della macchine termiche aveva conseguenze fondamentali nei

[3] Vol. 79 (1850), p. 368; in questo saggio ci riferiamo alla traduzione inglese in *Philosophical Magazine*, ser. 4, 2 (1851), pp. 1-20, 102-119.

[4] Ivi, p. 1 e seguenti.

confronti della teoria della natura del calore. La nuova concezione del calore proposta da Joule imponeva infatti di riformulare la teoria di Carnot, anche se questa restava «la ricerca più importante in relazione a questo argomento [le macchine termiche]». Sintetizzando il contributo di Carnot, Clausius osservava:

> Carnot dimostra che ogni volta che del lavoro viene prodotto dal calore. [...] una certa quantità di calore passa da un corpo caldo ad uno freddo. [...] Egli dice espressamente che *non viene perso calore* nel processo e che la sua quantità rimane invariata [...] Io non sono tuttavia sicuro che l'asserzione, che nella produzione di lavoro non avviene mai una perdita di calore, sia sufficientemente stabilita dall'esperimento. [...] Gli attenti esperimenti di Joule, che ha sviluppato calore in vari modi mediante l'applicazione di forza meccanica, stabiliscono quasi con certezza, non solo la possibilità di aumentare la quantità di calore, ma anche il fatto che il calore così prodotto è proporzionale al lavoro speso nella sua produzione. Si può inoltre sottolineare che molti fatti tendono a scalzare l'ipotesi che il calore sia di per sé un corpo, e a dimostrare che esso consiste in un moto delle particelle ultime dei corpi. Se è così, i principi generali della meccanica possono essere applicati al calore; questo moto può essere convertito in lavoro, essendo la perdita di *vis viva* in ciascun caso particolare proporzionale alla quantità di lavoro prodotta.

Quindi la reciproca convertibilità di lavoro e calore non solo determina l'infondatezza della concezione sostanzialistica del calore, su cui si era basato Carnot, ma consentiva di considerare, con Joule, il calore in termini strettamente meccanici, in quanto *vis viva* delle particelle ultime dei corpi. La concezione cinetica del calore appariva quindi, *prima facie*, come conseguenza necessaria del principio di equivalenza di Joule e della conservazione dell'energia in generale. All'apparente distruzione delle forme di energia macroscopica doveva in realtà corrispondere un aumento equivalente della forma di energia microscopica che chiamiamo calore.

D'altra parte, proseguiva Carnot, William Thomson aveva messo in evidenza altre difficoltà della concezione di Carnot:

> Thomson indica distintamente gli ostacoli che sbarrano la strada a un'accettazione incondizionata della teoria di Carnot, riferendosi in particolare alle ricerche di Joule, e soffermandosi su una obiezione principale alla quale tale teoria è esposta. Anche ammettendo che la produzione di lavoro [...] sia in tutti i casi accompagnata da una trasmissione di calore da un corpo caldo a uno freddo, non ne segue che del lavoro sia prodotto da ogni trasformazione di questo tipo, dato che il calore può essere trasportato per semplice conduzione; e in tutti i casi, se la sola trasmissione fosse il vero equivalente del lavoro effettuato, una perdita assoluta di forza meccanica dovrebbe aver luogo in natura, il che è difficilmente concepibile. Ciò nonostante egli arriva alla conclusione che nel presente stato della scienza il principio assunto da Carnot è il più probabile fondamento per una indagine sulla forza motrice del calore.

In altri termini, il problema che la nuova teoria del calore doveva risolvere era quello di spiegare, una volta ammesso che il calore è una forma di energia, in che cosa consistesse quel *surplus* di energia (intesa, tradizionalmente, come capacità di compiere lavoro) che una data quantità di calore possedeva se era «contenuta» in un corpo a temperatura superiore a quella dell'ambiente, e che, secondo la teoria di Carnot, poteva essere resa utilizzabile sotto forma di lavoro meccanico mediante una macchina termica. Tanto più che, se tale quantità di calore fosse stata trasmessa all'ambiente per semplice conduzione diretta, la «capacità di compiere lavoro» ad essa associata sarebbe andata irrimediabilmente distrutta senza poterla ritrovare sotto altra forma,[5] il che sembrava contraddire la definizione stessa del concetto di energia.

E tuttavia, tale difficoltà, per Clausius, poteva essere facilmente superata:

> Io credo che le difficoltà non siano così grandi come le considera Thomson [...]. Non è affatto necessario abbandonare completamente la teoria di Carnot, passo certamente difficile da effettuare dato che essa è in una certa misura stata corroborata in modo cospicuo dall'esperienza. Un esame attento rivela che la nuova teoria non è in contraddizione con il principio essenziale di Carnot, ma solo con l'asserzione sussidiaria che *il calore non è perduto*, dato che nella produzione di lavoro può succedere benissimo che nello stesso tempo una certa quantità di calore venga consumata e un'altra quantità trasferita dal corpo più caldo a quello più freddo, e che entrambe le quantità di calore stiano in una relazione definita con il lavoro effettuato.

Quindi, la teoria di Carnot era da modificare solo parzialmente: in particolare restava valida l'assunzione che la produzione di lavoro in una macchina termica implicasse necessariamente un passaggio di calore dal caldo al freddo; ma nulla impediva di ammettere che una certa parte del calore assorbito dalla macchina venisse trasformata in lavoro e che solo la parte restante giungesse alla sorgente più fredda. La stessa ipotesi era stata formulata da Joule già nel 1844,[6] ma questi non era riuscito a intravedere una teoria delle macchine termiche della stessa «potenza» di quella di Carnot. Ora Clausius (che forse aveva letto quell'articolo di Joule) appariva in possesso della soluzione del problema: il suo intervento si proponeva apertamente di «mediare» tra Carnot e Joule.

[5] Per maggiori dettagli cfr.: Crosbie Smith e N. Wise, *Energy and Empire*, Cambridge, 1989, cap. 9, pp. 282-316; C. Tarsitani, «La storia della seconda legge della termodinamica», in *Calore, energia, entropia*, cit. (nota 2).

[6] Ci riferiamo all'articolo di Joule «On the changes in temperature produced by the rarefaction and condensation of air» (in *The scientific papers of J.P. Joule*, Londra, 1963, pp. 172 e segg.), dove, in conclusione (p. 189), si legge: «[Dai principi che ho presentato in quest'articolo] possiamo inferire che il vapore perde calore, mentre si espande nel cilindro, in quantità esattamente proporzionale alla forza meccanica che esso comunica mediante il pistone e che nella condensazione del vapore il calore così convertito in *power* non è restituito. [...] La teoria qui presentata richiede che il calore liberato nel condensatore sia minore di quello comunicato alla caldaia della fornace, in esatta proporzione all'equivalente di *power* meccanico sviluppato».

Calore e energia

Le pagine successive della memoria appaiono divise in due parti, la prima dedicata alle conseguenze del principio di equivalenza di Joule, la seconda alla dimostrazione del teorema di Carnot.[7] È comunque la prima parte a contenere quello che Clausius considerava il nucleo centrale delle nuove acquisizioni della scienza del calore. A tal proposito egli si pronuncia nei termini seguenti:

> Ci asterremo nella situazione presente dall'entrare nella natura del moto che si può supporre esistere all'interno di un corpo e assumeremo in generale che esista effettivamente un moto delle particelle e che il calore sia la misura della loro *vis viva*. Ovvero, ancora più in generale, stabiliremo una massima che è fondata sull'assunzione di cui sopra:
> *In tutti i casi in cui del lavoro è prodotto dal calore, viene spesa una quantità di calore proporzionale al lavoro fatto; e inversamente, dalla spesa di una analoga quantità di lavoro può essere prodotto lo stesso ammontare di calore.*

Questa «massima» costituisce per Clausius il principio fondamentale della teoria della «forza motrice» del calore. Essa appare basata sulla semplice concezione del calore con energia dei moti molecolari microscopici dei corpi. Per svilupparne le conseguenze non serve tuttavia addentrarsi nella natura di tali moti: Clausius si limita a riprendere le definizioni e le proprietà associate al vecchio concetto di calore per cercarne una nuova definizione coerente con la nuova prospettiva.

Nelle teorie tradizionali, soprattutto quelle legate alla concezione sostanzialistica, si assumeva che il calore contenuto in un corpo, chiamato «calore totale», a sua volta composto da «calore sensibile» (responsabile dell'aumento di temperatura) e «calore latente», dipendesse solo dallo «stato» fisico del corpo stesso. Ora, chiarisce Clausius, lo studio delle trasformazioni termodinamiche ha invece messo in evidenza che in una trasformazione ciclica si può ottenere una produzione netta di lavoro, il che implica un consumo proporzionale di calore. In generale il calore che deve essere fornito a un corpo in una qualsiasi trasformazione non dipende solo dagli estremi di questa trasformazione, ma dal tipo di trasformazione effettuata e, in particolare, da quanto lavoro tale trasformazione richiede o produce. Non ha più senso parlare, negli stessi termini delle teorie tradizionali, di calore *contenuto* in un corpo come funzione del suo stato fisico.

La nuova situazione teorica impone quindi una revisione del concetto di calore. Clausius tenta, a questo punto, di esplicitare nel migliore dei modi la portata di questa revisione (pur cercando di conservare il più possibile la terminologia tradizionale), anche a costo di rendere la definizione di tale concetto relativamente complessa e articolata e di contraddire, in una certa misura, le assunzioni precedenti. Seguiamo il suo ragionamento.

Una generica trasformazione termodinamica, provocata dalla cessione ad un corpo di una determinata quantità di calore, può essere descritta nel modo seguente. La

[7] Le due parti appaiono separate nella traduzione sul *Philosophical Magazine* (v. nota 3), rispettiv. a p. 1 e segg. e a p. 101 e segg.

quantità di calore può, da un lato, produrre un aumento di temperatura (e divenire quindi una certa quantità di *calore sensibile*, ossia di forza viva delle molecole) e può, dall'altro, essere consumato nella dilatazione del corpo e quindi nella produzione di una certa quantità di lavoro. Tale quantità di lavoro può, a sua volta, essere suddivisa in una quantità di lavoro necessaria per vincere l'attrazione tra le molecole, che Clausius chiama quantità di «lavoro interno», e una certa quantità di lavoro spesa per vincere la pressione esterna sul corpo («lavoro esterno»). Ora, mentre il «lavoro esterno» dipende dal tipo di trasformazione effettuata dal sistema (e quindi ne dipende in generale il calore fornito ad esso), la somma del calore «sensibile» (legato al solo aumento di temperatura) e del lavoro «interno» (legato alla sola separazione tra molecole) appare dipendere solo dallo stato del sistema.

Esprimendo la descrizione di cui sopra in termini matematici, il calore ∂Q[8] fornito dall'esterno ad un corpo può provocare a) un aumento di temperatura, ossia un aumento ∂Q_s del calore sensibile contenuto nel corpo, b) un aumento della separazione delle molecole tra di loro e quindi la produzione di lavoro. A sua volta tale lavoro si compone di due parti: a) il lavoro necessario per vincere l'attrazione tra le molecole, ossia il lavoro «interno» ∂L_i, b) il lavoro effettuato contro la pressione esterna del corpo, ossia il lavoro «esterno» ∂L. Si ha dunque:

$$\partial Q = \partial L_e + (\partial L_i + \partial Q_s) \tag{1}$$

Ora, mentre ∂L (come del resto ∂Q) dipende dal tipo di trasformazione subita dal corpo, la somma di ∂Q_s e ∂L_i, dipende solo dallo stato del sistema. La (1) può dunque essere scritta come

$$\partial Q = \partial L_e + dU \tag{2}$$

dove U è una funzione di stato. Come afferma Clausius;

> ne segue, quindi, che l'intera quantità di calore Q assorbita dal gas durante un cambiamento di volume e temperatura può essere divisa in due porzioni. Una di queste, U, che comprende il calore *sensibile* e il calore necessario per il lavoro *interno*, quando questo è presente, [...] è determinata dallo stato del gas all'inizio e alla fine della trasformazione; mentre l'altra porzione, che comprende il calore speso in lavoro *esterno*, dipende, non solo dallo stato del gas a questi due estremi, ma anche del modo in cui le alterazioni sono state effettuate.

Si noti che la funzione U, che solo in seguito verrà chiamata «energia interna», non è altro che la somma dell'energia cinetica (il «calore sensibile») e dell'energia potenziale (dipendente solo dalla posizione e dalle distanze reciproche tra le molecole) delle molecole del corpo. L'identificazione di tale funzione di stato costituisce la prima definizione chiara del concetto di energia in campo termodinamico. I ter-

[8] Per maggiore chiarezza, usiamo una simbologia «moderna».

mini «calore sensibile» e «calore latente» (il calore speso nel produrre lavoro) possono venire conservati, anche se il loro riferimento è cambiato. Il termine generico di calore, invece, non denota più una «cosa», ma può essere usato solo per descrivere un particolare tipo di *trasferimento* di energia: in altri termini, non costituisce più una variabile di stato, ma, come si dice oggi, una variabile di trasformazione. E la (2) dà espressione compiuta a quello che in seguito verrà riconosciuto come primo principio della termodinamica.

Il teorema di Carnot

Se la prima parte della memoria è dedicata a esporre le conseguenze del principio di equivalenza di Joule nei riguardi del concetto di calore, la seconda parte ha come obiettivo quello di trovare una dimostrazione del teorema di Carnot, basata sulle nuove acquisizioni.[9] Clausius riprende le considerazioni effettuate all'inizio dell'articolo:

> Come si è già detto, Carnot ha considerato *la produzione di lavoro come l'equivalente di una semplice trasmissione di calore da un corpo caldo a uno freddo, non essendo in seguito a ciò la quantità di calore diminuita.*
> L'ultima parte di questa assunzione, che la quantità di calore non viene diminuita, contraddice la nostra massima e deve quindi [...] essere respinta. La prima parte, tuttavia, può restare sostanzialmente quella che è. Questo perché, sebbene non abbiamo bisogno di un equivalente peculiare per il lavoro prodotto, dato che abbiamo assunto come tale un effettivo *consumo* di calore, è comunque possibile che la suddetta trasmissione abbia luogo contemporaneamente con il consumo, e che abbia una relazione definita con il lavoro prodotto.

Il teorema di Carnot va quindi riformulato nella maniera seguente:

> Dato che la trasmissione di calore può aver luogo per conduzione senza produrre alcun effetto meccanico quando un corpo caldo è a contatto con uno freddo, se noi vogliamo ottenere la quantità più grande possibile di lavoro dal passaggio di calore tra due corpi, diciamo di temperature t e t', le cose devono essere disposte in modo che due sostanze a diverse temperature non entrino mai in contatto tra loro. È questo *massimo* di lavoro che deve essere confrontato con la trasmissione di calore: e troveremo che si può ragionevolmente assumere, con Carnot, che il lavoro dipende esclusivamente dalla quantità di calore trasmessa, dalle temperature t e t' dei corpi A e B, e non dalla natura della sostanza che lo trasmette.

Quindi se la macchina funziona in modo reversibile, si ottiene il «massimo» lavoro ottenibile dalla trasmissione di una data quantità di calore tra due temperature e inoltre

[9] R. Clausius, *op. cit.* (nota 3), p. 103 e seguenti.

> questo massimo ha la proprietà che, mediante il suo *consumo*, può essere trasportata dal corpo freddo *B* a quello caldo A una quantità di calore pari a quella che era passata da A a B nella sua *produzione*.

Una volta fatte queste assunzioni la dimostrazione appare relativamente semplice:

> Supponiamo di avere due sostanze una delle quali sia capace di produrre più lavoro con la trasmissione di una certa quantità di calore o, il che è lo stesso, che nell'effettuare un certo lavoro richieda che una minore quantità di calore sia trasportata da A a B rispetto all'altra; entrambe queste sostanze possono essere utilizzate alternativamente; con la prima può essere prodotto lavoro secondo il processo prima descritto e la seconda può essere utilizzata per consumare questo lavoro con un'inversione del processo. Alla fine entrambi i corpi tornerebbero nello stato originale; inoltre il lavoro speso e il lavoro prodotto si anullerebbero esattamente l'un l'altro e quindi, in accordo con il nostro principio, la quantità di calore non sarebbe aumentata né diminuita. Solo per quanto riguarda la *distribuzione* del calore si presenterebbe una differenza, dato che più calore sarebbe trasportato da B ad A che da A a B e quindi nel complesso avrebbe luogo una trasmissione da B ad A. Quindi ripetendo ambedue questi processi alternati, senza spesa di forza o qualsiasi altra alterazione, una certa quantità di calore potrebbe essere trasportata da un corpo *freddo* a uno *caldo*; e ciò contraddice il comportamento generale del calore, che ovunque mostra la tendenza ad annullare differenze di temperatura e quindi a passare da un corpo *più caldo* a uno *più freddo*.

La dimostrazione del teorema di Carnot è quindi basata su un'ulteriore assunzione, sia pure presentata come un fatto intuitivo, dell'esperienza ordinaria: il calore esibisce la tendenza ad annullare differenze di temperatura e non possono verificarsi processi il cui unico risultato sia che una certa quantità di calore venga trasferita dal freddo al caldo: così nasce il secondo principio della termodinamica, nella sua formulazione «classica». Clausius non si rende, per ora, evidentemente conto di tutte le implicazioni teoriche dell'osservazione che il calore tende naturalmente a passare dal caldo al freddo, né sembra rivolgere particolare attenzione al fatto che, a seguito della sua teoria delle macchine ideali, la «massima» generale che, all'inizio della memoria, aveva posto a fondamento dell'intera trattazione, pur continuando a essere corretta, deve essere letta *cum grano salis*, essendo la produzione di lavoro mediante consumo di calore limitata dalla necessaria e concomitante trasmissione di calore dal caldo al freddo.

Tuttavia, egli ha trovato una soluzione al complesso di problemi che avevano ostacolato lo sviluppo di una teoria delle macchine termiche coerente con il principio di equivalenza di Joule e con la concezione dinamica del calore. In effetti, l'ipotesi della conservazione del calore, ossia la negazione della possibilità che alla produzione di potenza motrice potesse corrispondere un reale consumo di calore, era essenziale nell'argomentazione di Carnot, del momento che senza di essa non si riusciva assolutamente a capire perché una macchina termica aveva bisogno per funzionare di *due* sorgenti e perché invece non si poteva utilizzare il calore di un'unica

sorgente, per esempio il mare, il cui potere termico sembrava inesauribile.[10] Ecco perché, per spiegare il funzionamento delle macchine non era sufficiente l'ipotesi di una semplice «equivalenza» tra calore e potenza motrice. Ora, la constatazione implicita della direzionalità di alcuni processi naturali, come il passaggio di calore dal caldo al freddo, basta da sola a rendere possibile una nuova dimostrazione del teorema di Carnot che sia compatibile con una concezione fisica in cui il calore non è più soggetto a un principio di conservazione.

2. La reazione di William Thomson

Il contributo di Clausius del 1850 ha immediate ripercussioni nell'ambiente inglese. Soprattutto William Thomson ne coglie appieno la portata e individua in esso la soluzione della complessa problematica teorica connessa con l'esigenza di conciliare i risultati ottenuti da Joule e il principio di conservazione dell'energia con la riscoperta della brillante teoria delle macchine termiche proposta da Carnot. L'ostacolo rimosso da Clausius riguarda, in particolare, la difficoltà di dimostrare il teorema di Carnot nell'ambito di una concezione in cui il calore non è soggetto a un principio di conservazione ma si converte nel lavoro prodotto dalla macchina termica. Riteniamo utile una breve ricostruzione della reazione di Thomson all'articolo di Clausius del 1850 perché ci consente meglio di cogliere la specificità e l'originalità della posizione di quest'ultimo per quanto riguarda l'interpretazione della seconda legge della termodinamica e la concezione della natura del calore.

L'anno successivo alla pubblicazione dell'articolo di Clausius, William Thomson ripropone una sistemazione organica dei risultati conseguiti dalle ricerche sulla teoria del calore nella lunga memoria «On the dynamical theory of heat».[11] Qui i fondamenti della nuova concezione vengono stabiliti con chiarezza; in particolare, Thomson si rende conto del fatto che la nuova teoria deve basarsi su *due* principi fondamentali:[12]

[10] Carnot era ben consapevole della questione già nel periodo in cui proponeva la propria teoria; nei manoscritti pubblicati postumi si legge: «il calore è dunque il risultato di un movimento. E quindi è facile capire che possa essere prodotto dal consumo di potenza motrice e che esso poteva produrre tale potenza. Ma sarebbe difficile dire perché, nello sviluppo di potenza motrice attraverso il calore, è necessario un corpo freddo, e perché non si possa produrre movimento consumando il calore di un corpo riscaldato. Quando si crea potenza motrice con il passaggio di calore da un corpo A a un corpo B, la quantità di questo calore che arriva a B (se essa non è la stessa di quella che è stata presa da A, se una parte è stata realmente consumata per produrre la potenza motrice), questa è la stessa quali che siano i corpi impiegati per realizzare la potenza motrice? Ci sarà un modo di consumare più calore per produrre la potenza motrice e di farne arrivare meno al corpo B? Se questo fosse possibile, si potrebbe creare potenza motrice senza consumare combustibile e con la semplice distruzione del calore dei corpi. Se, come la meccanica sembra dimostrare, non si può avere una vera e propria creazione di potenza motrice, non si dovrebbe tanto più avere distruzione di questa potenza — poiché altrimenti tutta la potenza motrice dell'Universo finirebbe per distruggersi». I manoscritti sono pubblicati in appendice alle *Réflexions* e si trovano nella loro riedizione stampata a cura del fratello Hyppolite del 1877 (ristampa anastatica, Parigi, 1953, p. 130 e ss.), ma non erano certo noti intorno al 1850.

[11] *Mathematical and Physical Papers*, Cambridge, 1882-1911, vol. 1, 174-323, ci riferiamo alla trad. it. in *Opere di Kelvin*, a cura di E. Bellone, Torino, UTET, 197, 181-295.

[12] Ivi, p. 191 e seguenti.

> L'intera teoria della potenza motrice del calore si fonda sulle due proposizioni seguenti, rispettivamente dovute a Joule ed a Carnot e Clausius.
> PROPOSIZIONE I (Joule). - Quando quantità eguali 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 eguali di calore.
> PROPOSIZIONE II (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 fra le stesse temperature della sorgente e del refrigeratore.

Nello stesso tempo però si rende conto che la seconda «proposizione» ha bisogno di una giustificazione specifica:

> la dimostrazione della seconda proposizione si fonda sull'assioma seguente: *È impossibile ricorrendo ad 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.*

E l'«assioma» è a sua volta giustificato dalla seguente constatazione (che Thomson riporta in nota):

> Se si negasse la validità di questo assioma per tutte le temperature, si dovrebbe allora ammettere che una macchina capace di agire da sola possa lavorare e produrre un effetto meccanico raffreddando il mare oppure la terra, senza avere alcun limite che non sia costituito dalla perdita totale del calore della terra e del mare, ovvero, in realtà di tutto il mondo naturale.

La differente formulazione dei fondamenti della nuova teoria da parte di Thomson rispetto a Clausius è ovviamente legata al differente contesto problematico in cui i due scienziati avevano operato negli anni precedenti. Thomson, in particolare, aveva vissuto drammaticamente il conflitto tra Joule e Carnot e la sua attenzione, come Clausius notava all'esordio della sua memoria del 1850, si era polarizzata su un aspetto particolare di questo conflitto, che certo aveva un'importanza essenziale per quanto riguarda le implicazioni della teoria del calore nei riguardi dell'intera concezione della realtà fisica. Nel suo lavoro del 1849, pubblicato in seguito alla lettura dell'opera originale di Carnot, la questione era posta in termini molto chiari, in particolare in una lunga nota con cui veniva commentato il passo seguente:[13]

> Il trasporto di calore da un corpo all'altro può essere influenzato, interamente o in parte, dalla conduzione attraverso un solido [qui la nota] senza svilup-

[13] W. THOMSON, «An account of Carnot's theory of the motive power of heat...», *Mathematical and Physical Papers*, cit., 1, 113-155; la citazione è tratta dalla traduzione italiana in *Opere di Kelvin*, cit. (nota 11), p. 136.

po di effetto meccanico; e, di conseguenza, si possono costruire macchine in cui viene dissipata l'intera azione termina o una sua parte qualsiasi.

E nella nota Thomson affermava:

> Quando l'«azione termica» viene così consumata nella conduzione di calore attraverso un solido, che succede dell'effetto meccanico che essa avrebbe dovuto produrre? Nulla può essere perduto durante le operazioni della natura; nessuna energia può essere distrutta. Ma allora qual è l'effetto prodotto in luogo dell'effetto meccanico che è andato perduto? Una perfetta teoria del calore richiede imperativamente una risposta a questa domanda; eppure nessuna risposta può essere data nell'attuale stato della scienza. Ancora pochi anni fa una analoga confessione doveva esser fatta in relazione all'effetto meccanico perduto in un fluido messo in movimento all'interno di un recipiente rigido e chiuso e quindi lasciato a se stesso così da raggiungere lo stato di quiete a causa del proprio attrito interno; tuttavia, in questo caso, la base per una soluzione della difficoltà è stata effettivamente trovata nella scoperta di Mr. Joule relativa alla formazione di calore dovuta all'attrito interno di un fluido in movimento. Incoraggiati da questo esempio, possiamo sperare che, fra non molto, venga chiarito questo problema entro la teoria del calore, problema che lascia molto perplessi e dal quale siamo attualmente bloccati. Può sembrare che la difficoltà venga del tutto evitata, abbandonando l'assioma fondamentale di Carnot; punto di vista, questo, che è stato sostenuto con forza da Mr. Joule [...]. Se tuttavia facciamo questo, incontriamo innumerevoli altre difficoltà, insuperabili senza ulteriori studi sperimentali ed una completa ricostruzione della teoria del calore delle proprie fondamenta. In realtà ci si deve provare nella ricerca di una verifica dell'assioma di Carnot e di una spiegazione della difficoltà che abbiamo preso in considerazione, oppure nella ricerca di una base interamente nuova per la Teoria del Calore.

Ora, con l'articolo di Clausius, il problema era superato in quanto il calore trasmesso per conduzione conservava il suo contenuto energetico passando alla temperatura più bassa: ciò che non si conservava ma che, dal punto di vista di Thomson, mutava in maniera irreversibile era la *qualità* dell'energia associata a quella data quantità di calore. Nell'articolo del 1851 è riportata una osservazione estremamente significativa:[14]

> Vediamo inoltre che l'espressione di Carnot, relativa all'effetto meccanico derivabile da una certa quantità di calore mediante una macchina ideale operante in un intervallo di temperatura infinitesimo, esprime invero il maggior effetto che riesce possibile ottenere in questo caso; e questo anche se, in realtà, si tratta soltanto di una parte infinitivamente piccola dell'intero equivalente meccanico del calore fornito, essendo la rimanente parte irrimediabilmente perduta per l'uomo, e cioè «dissipata» anche se non «annichilata».

[14] *Op. cit.* (nota 11), p. 205.

Quindi Thomson aveva superato le difficoltà di cui sopra concependo l'energia apparentemente «perduta» o «sprecata» nella trasmissione di calore dal caldo al freddo in termini di energia «dissipata», ossia «irrimediabilmente perduta per l'uomo», ma non distrutta o «annichilata». E, si badi bene, ciò era vero non solo per processi irreversibili quali la conduzione diretta, ma anche per quanto riguarda l'inevitabile trasmissione di calore dalla sorgente calda alla sorgente fredda in un ciclo di Carnot ideale. Da questo punto di vista, per Thomson, il termine «calore» designa ancora una «forma di energia», anche se tale forma di energia è di qualità inferiore all'energia meccanica, che, a differenza del calore, è pienamente «utilizzabile» dall'uomo. In questo senso, il secondo principio della termodinamica viene esplicitamente interpretato come imposizione di un limite alla possibilità di convertire il calore, in quanto particolare forma di energia, in lavoro meccanico.

L'origine di questa impostazione è per altro desumibile da ciò che Thomson dice nelle bozze manoscritte del suo articolo.[15]

> La difficoltà che ha pesato maggiormente nella mia non accettazione della teoria così abilmente sostenuta da Mr. Joule era che l'effetto meccanico, che la teoria di Carnot vede come *assolutamente perduto* nella conduzione, non viene spiegato nella teoria dinamica se non affermando che *non è perduto*, ma non si vede come sia disponibile per l'umanità. Il fatto è che potrei ritenere dimostrato che il lavoro è perso per l'uomo in modo irrecuperabile; ma non *perduto nel mondo materiale*. Benché non possa verificarsi nel mondo materiale alcuna distruzione di energia senza l'azione di un *power* posseduto solo dal supremo Ordinatore, eppure si verificano trasformazioni che sottraggono irrecuperabilmente al controllo dell'uomo fonti di *power* che, se fosse sfruttata l'opportunità di utilizzarle per il proprio tornaconto, avrebbero potuto essere rese disponibili.

Ed è anche vero che Thomson (che in questo precede Clausius) inserisce queste considerazioni in un contesto generale, in cui le nuove leggi della «teoria dinamica del calore» assumono una portata cosmologica:

> Ogni cosa nel mondo materiale è progressiva. Il mondo materiale non potrebbe tornare a uno stato precedente senza una violazione delle leggi che sono rese manifeste all'uomo, ossia senza un atto creativo o un atto che possiede un *power* analogo. [...] Sono convinto che nel mondo materiale il movimento tenda a divenire diffuso, e che nel complesso si verifichi gradatamente un'inversione di concentrazione — Sono convinto che nessun processo fisico possa mai restituire il calore emesso dal Sole e che questa fonte non sia inesauribile, e anche che i moti della Terra e degli altri pianeti stiano perdendo *vis viva* che si converte in calore. [...] La permanenza delle forme e circostanze presenti nel mondo fisico è limitata. Effetto meccanico si disperde non solo

[15] Si tratta del manoscritto *PA 128* dei *Kelvin Papers* depositati presso la University Library di Cambridge.

> negli agenti controllati immediatamente dall'uomo, ma in tutte le parti del mondo materiale, ed assume la forma del calore, ossia si disperde irrecuperabilmente, anche se senza perdita di *vis viva*.

Thomson non riporta queste considerazioni nell'articolo del 1851, ma le riserva per un articolo successivo che pubblica nel 1852 col titolo «On an universal tendence in nature to dissipation of energy».[16] Qui il secondo «assioma» della teoria dinamica del calore viene portato alle estreme conseguenze.[17]

> Quando del calore viene creato mediante un processo irreversibile (quale ad esempio l'attrito), si ha una *dissipazione* di energia meccanica che è impossibile *reintegrare* 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. [...] Quando del calore radiante o della luce vengono assorbiti, diversamente da come accade nei vegetali o nell'azione chimica si ha una *dissipazione* di energia meccanica, ed una perfetta *reintegrazione* è impossibile.

E, per quanto riguarda le implicazioni cosmologiche:[18]

> I. Esiste oggi nel mondo materiale una tendenza universale verso la dissipazione dell'energia meccanica.
> II. Nei processi materiali e inanimati, è impossibile la reintegrazione di energia meccanica senza la dissipazione di una quantità di energia maggiore all'equivalente di quella reintegrata, ed è probabile che la reintegrazione non sia mai sviluppata da parte della materia organizzata, sia che si tratti di materia dotata di forme vegetali di vita, sia che si tratti di materia soggetta alla volontà di una creatura animata.
> III. In un passato distante da noi per un periodo finito di tempo, la Terra deve essere stata non adatta alla vita degli uomini così come lo è oggi, e analogamente non adatta dovrà essere in un futuro distante da noi per un periodo finito di tempo, a meno che non siano state effettuate, o si effettuino nel futuro, operazioni che sono impossibili secondo le leggi cui sono soggette le operazioni note che si stanno oggi svolgendo nel mondo materiale.

Per William Thomson, quindi, la seconda legge della termodinamica consente di «vedere» i processi irreversibili come processi in cui l'energia subisce una «degradazione»; questo perché essa fissa dei limiti invalicabili alla possibilità di rendere utilizzabile la quantità di energia associata a una certa quantità di calore.

[16] *Mathematical and Physical Papers*, 1, 511-14; *Opere*, 330-333.
[17] P. 331 della traduzione italiana.
[18] Ivi, p. 333.

3. Il punto di vista di Clausius: il principio di equivalenza delle trasformazioni

Se torniamo per un momento al fondamentale contributo del 1850, si può osservare come Clausius mantenga costantemente un aggancio tra la formulazione dei principi generali della termodinamica e una concezione articolata della natura ultima del calore. Per esempio la prima «massima» della termodinamica si fonda esplicitamente su una concezione «cinetica» del calore (il calore è la misura della *vis viva* delle particelle che formano un corpo fisico). A tale concezione di fondo fa però riscontro una concezione «fenomenologica» del calore, che si articola nella distinzione tra calore che si «trasferisce» dal o al corpo in esame, calore «sensibile», contenuto nel corpo, e calore «latente», ovvero convertito nella somma del lavoro «interno», di nuovo contenuto nel corpo, più il lavoro «esterno» che, di nuovo, si «trasferisce» dal o al corpo stesso. Abbiamo visto anche come l'insieme del calore sensibile più il lavoro interno costituisca per Clausius una funzione di stato U, a cui egli non dà alcun nome, ma che interviene in modo decisivo nella formulazione analitica del primo principio.[19]

Dunque, nella «metodologia» del programma di ricerca di Clausius, gioca un ruolo euristico importante non tanto un modello preciso della struttura microscopica della materia, quanto una concezione generale della natura dell'energia contenuta nei corpi macroscopici, che è, in ultima analisi riconducibile alle forme in seguito denominate «cinetica» e «potenziale». La specificità della teoria termodinamica, per Clausius, sta però nel fatto che essa consente di aggirare il problema di una analisi più dettagliata dei movimenti e delle interazioni molecolari: anzi, solo nella misura in cui tale specificità può essere mantenuta, la termodinamica ha diritto di essere considerata una teoria autonoma e autoconsistente. Il «metodo dei cicli», introdotto da Carnot, ha appunto il pregio di permettere di tralasciare le ipotesi sulle caratteristiche microscopiche dei corpi: sarebbe ben difficile, secondo Clausius, esplicitare la forma e la natura dei cambiamenti di lavoro e di calore «interni» che entrano in gioco in un processo termodinamico; con il metodo dei cicli tutte le variazioni di questa proprietà dei corpi vengono «compensate» e come variabili termodinamiche indipendenti restano soltanto la quantità di calore assorbita o ceduta e il «lavoro esterno», entrambe definibili operativamente. In questa luce va vista anche l'importanza del teorema di Carnot: esso consente di determinare la relazione esatta tra calore assorbito e lavoro effettuato dal sistema, almeno nel caso ideale in cui non vengano mai a contatto tra loro due sostanze a diversa temperatura. In questo caso — e *solo* in questo caso — il lavoro prodotto, a) è il *massimo* lavoro che si può ottenere dal passaggio di calore tra due corpi, b) dipende solo dalla quantità di calore *scambiata* e dalle temperature iniziali e finali e non dalla natura della sostanza impiegata, c) può essere riutilizzato per riportare la medesima quantità di calore dal corpo freddo a quello caldo.

Nel 1850, Clausius non era riuscito a dare una dimostrazione pienamente soddisfacente, dal punto di vista logico, del teorema di Carnot. Il suo scopo era quello

[19] R. Clausius, *op. cit.* (nota 3), p. 4 e seguenti.

di dare una base «ragionevole» all'ipotesi che il massimo lavoro ottenibile da una macchina termica dipende solo dalla temperatura delle sorgenti e dalla quantità di calore *trasmessa*. La classica argomentazione di Clausius, basata sull'accoppiamento di due macchine ideali, serve a ritenersi «teoricamente giustificati» nel mantenere «la prima e realmente essenziale» parte dell'ipotesi di Carnot e di utilizzarla «come seconda massima in connessione con la prima». Si è «teoricamente giustificati» poiché, come sappiamo, un comportamento diverso da quello ipotizzato da Carnot porterebbe le due macchine ideali accoppiate a trasferire «quantità di calore a piacere da un corpo freddo a uno caldo», il che «contraddice il modo generale di comportarsi del calore».[20]

Ma quel è questa «prima e realmente essenziale parte dell'ipotesi di Carnot» da utilizzare come «seconda massima», in connessione con la prima, per avere le basi di una teoria completa Clausius la enuncia così: «*La produzione di lavoro [è] l'equivalente di una semplice trasmissione di calore da un corpo caldo a uno freddo*».[21] La termodinamica appare dunque fondata nel primo contributo di Clausius su due «principi di equivalenza»: una equivalenza tra calore e lavoro, secondo le idee originali di Saule, e una «equivalenza» tra produzione di lavoro e trasferimento di calore nelle macchine cicliche, secondo le idee originali di Carnot. In altri termini, la prima legge stabilisce una relazione tra *grandezze* (calore e lavoro), la seconda legge stabilisce una relazione tra *processi* (trasformazione di calore in lavoro e trasmissione di calore dal caldo al freddo).

L'impostazione di Thomson è analoga a quella di Clausius per quanto riguarda la prima legge, ma se ne discosta per quanto riguarda la seconda: infatti, per Thomson, la seconda legge implica che, se calore e lavoro sono equivalenti dal punto di vista della *quantità*, non lo sono dal punto di vista della *qualità*. La seconda legge è cioè vista come limitazione alla possibilità di utilizzare pienamente la quantità di energia associata al calore «posseduto» da un corpo. L'irreversibilità dei processi naturali, su cui Thomson pone l'accento a differenza di Clausius, è riconducibile, in ultima analisi, a quella limitazione: riguarda cioè sostanzialmente l'impossibilità di riottenere e sfruttare pienamente l'energia in forma meccanica che sia stata «dissipata» in calore.

L'impostazione di Clausius, che forse appare oggi inconsueta, implica quindi un approccio alla seconda legge della termodinamica notevolmente diverso da quello adottato in Gran Bretagna: un approccio che si rivelerà ricco di conseguenze interessanti sia sul piano interpretativo, sia negli sviluppi formali e concettuali che i lavori di Clausius apporteranno alla teoria termodinamica negli anni seguenti. Vediamo perché.

Nel 1854 Clausius pubblica un articolo dal titolo «Una forma modificata del Secondo Teorema fondamentale nella Teoria Meccanica del Calore»,[22] con lo scopo esplicito di mettere in evidenza la «reale natura» del teorema di Carnot e «la sua connessione con il primo teorema fondamentale». Clausius si è evidentemente

[20] Ivi, p. 102 e seguente.
[21] Ivi, p. 102.
[22] *Annales der Physik*, 93 (1854), p. 484 e *Phil. Mag.* ser. 4, 12 (1856), pp. 81-98.

reso conto delle insufficienze della «dimostrazione» fornita nel 1850, anche perché, nel frattempo, sono apparsi gli articoli di Thomson; questa volta quindi egli è ben consapevole che una dimostrazione rigorosa del teorema di Carnot si basa su un «principio universale», e cioè *«il calore non passa mai da un corpo più freddo a uno più caldo senza alcun cambiamento ulteriore, connesso al precedente, che si verifichi contemporaneamente»*,[23] che egli formula chiaramente e senza ambiguità. È però interessante notare come questa formulazione ponga l'accenno sull'impossibilità di realizzare una trasformazione particolare, il passaggio di calore dal freddo al caldo, non in assoluto, ma solo se non intervengono altre trasformazioni «compensatrici», che in qualche modo ripristinino un bilancio che altrimenti risulterebbe violato.

Solo leggendo in questo modo il «senso» dell'enunciato di Clausius del secondo principio, è possibile comprendere il perché della lunga e complessa dimostrazione che ne segue. Infatti, seguendo una linea interpretativa già adombrata nel lavoro di quattro anni prima, Clausius è attratto dal fatto che, comunque sia, il teorema di Carnot «esprime una relazione tra due specie di trasformazioni, la trasformazione di calore in lavoro e il passaggio di calore da un corpo più caldo a uno più freddo, ossia la trasformazione di calore a una temperatura più alta in calore a una temperatura più bassa»[24]. Il teorema di Carnot può quindi essere dimostrato come «Teorema di Equivalenza delle Trasformazioni» e il compito che Clausius si assume è quello di dargli la veste più rigorosa e generale possibile.

Cerchiamo di sintetizzare il laborioso procedimento dimostrativo seguito dallo scienziato tedesco. Dal punto di vista di Clausius, tutte le trasformazioni che avvengono in un sistema che compie un ciclo reversibile devono *compensarsi* reciprocamente: in questo senso alla conversione di calore un lavoro deve corrispondere un passaggio di calore dal caldo al freddo e, analogamente, quando la macchina termica funziona all'inverso, alla trasformazione di una certa quantità di lavoro in una certa quantità di calore alla temperatura della sorgente calda deve corrispondere il passaggio di una certa quantità di calore dalla sorgente fredda alla sorgente calda. Questo vuol dire che le due trasformazioni conversione del calore Q alla temperatura T in lavoro W e passagio del calore Q' dalla sorgente T_0 alla sorgente T *agiscono nello stesso senso*. In altri termini, una volta che la prima si verifica, non si può effettuare la trasformazione opposta se non si verifica la seconda, e viceversa. In generale, data una trasformazione, essa può essere invertita se e solo se ne effettua un'altra equivalente; due trasformazioni equivalenti possono «rimpiazzarsi» vicendevolmente.

A questo punto Clausius si pone il problema di dare una veste rigorosa alle proprie argomentazioni, cercando le espressioni matematiche che possano determinare univocamente la «quantità» di una data trasformazione, in modo tale che due trasformazioni equivalenti abbiano lo stesso «valore». Per ottenere ciò egli definisce come «valore equivalente» della trasformazione del calore Q alla temperatura assoluta T in lavoro il «numero» $N = Q/T$, e come valore equivalente del passaggio della quantità di calore Q da un corpo a temperatura T a un corpo a temperatura T_0 il numero $N' = Q\,(1/T_0 - 1/T)$. Da queste definizioni risulta che alcune tra-

[23] Ivi, p. 86.
[24] Ivi, p. 85.

sformazioni hanno un valore equivalente positivo e altre un valore equivalente negativo. Basta stabilire che Q sia preso col segno positivo quando esso sia *ottenuto* dalla trasformazione di una equivalente quantità di lavoro, e viceversa col segno negativo quando la trasformazione è *in* una equivalente quantità di lavoro, mentre, nel caso del passaggio di calore, basta assumere che Q abbia sempre il segno positivo, per avere che il segno del valore equivalente sia determinato dalla differenza $(1/T_0 - 1/T)$. Con queste convenzioni di segno, si ha che il passaggio di calore da un corpo caldo a uno freddo è una trasformazione *positiva*, così come la conversione di lavoro in calore.

Il teorema di Carnot può essere a questo punto esposto in una nuova forma: esso porta a concludere infatti che la somma dei valori equivalenti di tutte le trasformazioni che si verificano in processo ciclico ideale (reversibile) è sempre uguale a zero, ovvero in forma matematica generale:

$$\Sigma Q_i/T = 0 \qquad (1)$$

E la dimostrazione del teorema diviene relativamente semplice una volta tradotto il secondo principio nel linguaggio delle trasformazioni equivalenti: il passaggio di calore dal freddo al caldo è, per definizione, una trasformazione *negativa*, ma essa è anche una trasformazione che non può avvenire *da sola*, ossia senza essere «compensata» da una trasformazione equivalente di *segno opposto*. Ora, se esistesse una macchina ideale capace di violare il comportamento previsto dal teorema di Carnot, sia in un senso sia nell'altro, facendo sì che l'integrale (1) assuma un valore diverso da zero, una trasformazione negativa, o una sua equivalente, potrebbe essere ottenuta dalla stessa macchina, come risultato netto, facendola lavorare secondo il ciclo normale o all'inverso, il che porterebbe inevitabilmente a violare il secondo principio. Il teorema di Carnot equivale quindi al Teorema di Equivalenza delle Trasformazioni.

A questo punto, e solo a questo punto, si pone il problema dell'irreversibilità dei processi naturali. Dalla discussione di Clausius emerge chiaramente come vi sia una *asimmetria* nelle trasformazioni termodinamiche: una asimmetria sancita dal secondo principio che vieta il verificarsi spontaneo delle trasformazioni con valore equivalente *negativo*, ma che non pone alcun limite analogo alle trasformazioni con valore equivalente *positivo*. Infatti, se si prendono in considerazione trasformazioni che avvengono in modo *irreversibile*, si ha che trasformazioni *positive*, come il passaggio di calore dal caldo al freddo, o la trasformazione di lavoro in calore, possono avvenire spontaneamente in natura, *senza alcuna compensazione*. In forma generale, per processi qualsiasi, «la somma algebrica di tutte le trasformazioni che si verificano in un processo ciclico può essere solo positiva»,[25] ovvero

$$\oint dQ/T \geq 0 \qquad (2)$$

[25] Ivi, p. 96. La «diseguaglianza di Clausius» nasce così con il segno invertito ma questo è legato alle convezioni di segno di cui sopra.

relazione che costituisce la formulazione rigorosa e completa del contenuto della seconda legge della termodinamica.

Dunque, dal punto di vista di Clausius, il senso del secondo principio non va ricercato nella qualità dell'energia o del movimento che chiamiamo calore, ma nella prevalenza di trasformazioni «positive» rispetto a trasformazioni «negative». Le prime avvengono spontaneamente in natura, le seconde no.

4. Dal principio di equivalenza delle trasformazioni all'entropia

Il percorso seguito da Clausius nell'esplicitazione del significato fisico della seconda legge trova, come è noto, il suo punto d'arrivo nella «scoperta» dela funzione di stato «entropia». È altresì evidente che tale percorso ha una sua intima coerenza e che la sua conclusione dipende in una certa misura dalle premesse poste già nel 1850. Non possiamo, per ragioni di spazio, dilungarci nella descrizione puntuale delle diverse tappe di questo percorso e ci limiteremo a darne una descrizione sommaria.

Clausius ritorna sul Principio di Equivalenza delle Trasformazioni nel 1862, per proporne una ulteriore generalizzazione tale da renderlo applicabile anche al caso di processi non ciclici.[26] In questo articolo, che come si vedrà, segna una tappa importante del percorso verso il concetto di entropia, si ritrova l'efficacia euristica delle rappresentazioni «intuitive», di tipo genericamente meccanico, circa il tipo di azione microscopica esercitata dal calore trasmesso a un corpo, che già altre volte Clausius aveva posto a fondamento delle proprie deduzioni astratte. Tale riferimento a un modello generale dei processi che si verificano all'interno dei sistemi termodinamici non viene quindi presentato come un semplice aiuto all'immaginazione, ma viene invece proposto con l'esigenza di «cercare la causa fisica precisa»[27] dalla quale può essere dedotto il principio di equivalenza delle trasformazioni. E le ipotesi teoriche introdotte da Clausius sono tanto più importanti, in quanto comportano, tra l'altro, un punto di vista «in conflitto con le idee fin qui adottate sul calore contenuto nei corpi».[28]

Dunque, dopo aver riepilogato i punti salienti dell'articolo del 1854, Clausius ritorna alla definizione del tipo di trasformazioni che si verificano all'interno di un corpo che assorbe o cede calore; egli non modifica quanto aveva affermato fin dal 1850: l'azone del calore si traduce in una alterazione delle condizioni del corpo riconducibile alla variazione del calore *interno* e alla produzione di lavoro *interno* e *esterno*. Nei lavori precedenti Clausius aveva evitato ipotesi più specifiche circa la natura del lavoro interno grazie all'adozione del metodo dei cicli, ma ora l'esigenza di generalizzare il teorema di equivalenza delle trasformazioni a qualsiasi tipo di processo gli impone di prendere in considerazione anche il lavoro e il calore

[26] R. Clausius, «On the application of the Theorem of the Equivalence of Trasformation to the Internal Work of a mass of matter», *Phil. Mag.* 24 (1862), pp. 81-97, e 201-13.

[27] Ivi, p. 84.

[28] Ivi, p. 82.

interni, per tentare di introdurre le ipotesi minime indispensabili per giungere a risultati esprimibili univocamente.

Seguiamo brevemente il ragionamento seguito da Clausius. Per prima cosa, sembra essere una verità «intuitiva» il fatto che «l'effetto del calore è sempre quello di allentare i legami tra le molecole e quindi di aumentare la distanza media tra di esse».[29] Il calore agisce quindi sulla disposizione delle molecole e in questo modo la sua azione si converte nella produzione di lavoro interno. È possibile, ora, quantificare questo tipo di trasformazione, ossia il «cambiamento di disposizione» delle molecole provocato dal calore? Clausius risponde affermativamente: tale cambiamento o alterazione delle condizioni del corpo in esame può essere misurato mediante una grandezza che è opportuno chiamare la «disgregazione» del corpo. Rifacendosi sempre al suo modello intuitivo Clausius fa rilevare come «l'aumento di disgregazione e l'azione mediante la quale il calore compie lavoro»,[30] sia all'interno che all'esterno del corpo, e come all'assorbimento di una certa quantità di calore sia sempre associato un aumento della disgregazione.

Fin qui Clausius ha semplicemente introdotto alcune definizioni che specificano ulteriormente gli assunti già realizzati nei lavori precedenti; ora però, per proseguire la propria argomentazione, è costretto a introdurre un'ipotesi generale sulla dipendenza della «forza agente del calore» dalla temperatura:[31]

> *il lavoro meccanico che può essere esercitato dal calore in una qualsiasi alterazione della disposizione interna di un corpo è proporzionale alla temperatura assoluta a cui tale alterazione si verifica.*

Passiamo ora alla trattazione in termini rigorosi di tali concetti. Consideriamo una trasformazione infinitamente piccola; sia dH la variazione della *quantità di calore contenuta* nel corpo e dL il lavoro totale (interno ed esterno) compiuto dal calore assorbito. Dando un segno negativo alla quantità dQ di calore assorbito dall'esterno, si ha:

$$-dQ = dH + AdL, \qquad \text{ovvero}$$

$$dQ + dH + AdL = 0 \tag{3}$$

(A è il fattore di ragguaglio tra unità calorimetriche e unità meccaniche). In base all'ipotesi appena introdotta si può porre: $AdL = TdZ$ dove Z è la disgregazione, per cui

$$dZ = AdL/T \tag{4}$$

[29] Ivi, p. 85.

[30] Ivi, p. 91. Clausius sa che non sempre un aumento di disgregazione corrisponde a un allontanamento medio delle molecole (per esempio, nella fusione del ghiaccio), ma per lui ciò dipende dalla natura delle forze intermolecolari: ciò che conta è il *lavoro* effettuato sulle molecole del calore.

[31] Ivi, p. 88.

Ne segue che la funzione di stato Z risulta definita, a meno una costante additiva, come

$$Z - Z_0 = A \int dL/T$$

Sostituendo nella (3), si ha:

$$dQ + dH + TdZ = 0 \text{ ovvero} \tag{5}$$

$$dQ/T + dH/T + dZ = 0$$

Quindi, per processi finiti reversibili,

$$\int (dQ + dH)/T + \int dZ = 0 \tag{6}$$

È questa la relazione fondamentale che Clausius cercava; infatti, prendendo in considerazione, accanto alle trasformazioni di calore in lavoro e i passaggi di calore tra corpi a diversa temperatura, anche le variazioni di disgregazione, è possibile generalizzare il principio di equivalenza delle trasformazioni anche a processi non ciclici. Il ragionamento è semplice: se si considerano equivalenti due trasformazioni che producono la stessa variazione di disgregazione, ovvero la stessa alterazione dell'organizzazione molecolare, essendo la quantità di calore necessaria per produrre tale variazione proporzionale alla temperatura assoluta, per determinare il valore equivalente delle dette trasformazioni bisogna dividere le grandezze in gioco per la temperatura assoluta. In base a questi assunti Clausius può dare un significato chiaro alla relazione (6): in ogni processo reversibile la somma dei valori equivalenti delle trasformazioni in gioco, una volta introdotta la disgregazione corrispondente alle alterazioni dell'organizzazione interna del corpo, è sempre nulla.

Dalla relazione (6) è anche possibile dedurre un'importante conseguenza sulla natura del cosidetto «calore interno». Si ha infatti che, per un processo ciclico, essendo $\int dZ = 0$, deve essere anche $\int dH/T = 0$; ciò implica che, contrariamente alle idee comunemente condivise, la quantità di calore effettivamente presente in un corpo dipende solo dalla sua temperatura, e non dalla disposizione delle particelle che lo costituiscono. Ne deriva che il calore specifico *reale c* di ogni sostanza è lo stesso in tutti i suoi stati di aggregazione, e cioè uguale a quello che ogni sostanza presenta quando è sottoforma di vapore surriscaldato, trattabile come un gas perfetto. Si può allora supporre che, per un corpo di massa m,

$$dH = mcdT,$$

con l'ipotesi che c è una costante per ogni corpo, per cui, in generale:

$$H = c\int T\, dm$$

e, per una trasformazione adiabatica reversibile,

$$\int dH/T + \int dZ = 0, \text{ e quindi}$$

$$Z - Z_0 = m\, c \log T/T_0,$$

dal che segue che per raffreddare adiabaticamente fino allo zero assoluto un corpo occorre provocare una variazione infinita di disgregazione.

Passando ai processi irreversibili, risulta ancora dal secondo principio che le trasformazioni negative non possono verificarsi se non sono compensate da trasformazioni positive equivalenti, ma che non è vero l'inverso. Facendo un esempio, se avviene una trasformazione di calore in lavoro, deve contemporaneamente verificarsi una variazione positiva della disgregazione con un valore equivalente almeno pari a quello della trasformazione suddetta. Viceversa, quando si ha una trasformazione di lavoro in calore, può succedere che tale lavoro si converta in calore associato ai moti microscopici e che quindi la variazione negativa di disgregazione sia minore, come valore equivalente, della trasformazione avvenuta. In generale:

$$dZ \geqslant A\, dL/T, \text{ ossia}$$

$$\int dQ/T + dH/T + dZ \geqslant 0,$$

e, per processi finiti,

$$\int (dQ+dH)T + \int dZ \geqslant 0 \qquad (7)$$

Il teorema di equivalenza delle trasformazioni assume così una portata più generale, che si estende anche a processi non ciclici:[32]

> la somma algebrica di tutte le trasformazioni che si verificano in una alterazione qualsiasi dello stato di un corpo può essere sòlo positiva, o, nel caso ideale, nulla.

È questa la nuova formulazione della seconda legge della termodinamica a cui Clausius perviene nel 1862.

Dobbiamo ora concludere il nostro discorso, trattando l'introduzione del concetto di entropia, che Clausius propone tre anni dopo, nel 1865, come coronamento del suo proposito di arrivare a una formulazione rigorosa e completa della seconda legge. L'articolo del 1865[33] è, a differenza degli altri contributi di Clausius, molto sintetico e la definizione della nuova grandezza appare come la conclusione naturale di tutto il percorso formale e concettuale seguito negli articoli precedenti. Lo scopo di questi articoli era, in definitiva, secondo Clausius, quello di esplicitare il significato fisico dell'integrale $\int dQ/T$ che gioca un ruolo centrale nella formulazione analitica del secondo principio. Egli aveva ottenuto questo scopo scomponendo l'integrale in due fattori, essenzialmente distinti, il primo dei quali dipende solo dalla temperatura e l'altro solo dalla disposizione spaziale dei costituenti del

[32] Ivi, p. 211.

[33] «On the Determination of the Energy and Entropy of a body», *Phil. Mag.*, ser. 4, 32 (1866), pp. 1-17, dall'originale pubblicato sui *Zeitschrift für Mathematik und physik*, 11 (1865), p. 31.

corpo in esame. Ora, Clausius si pone l'obiettivo di «porre in chiara luce la connessione tra questo integrale e un'altra importante grandezza della teoria del calore».[34]

Essendo, per trasformazioni cicliche reversibili $\int dQ/T = 0$, si può concludere che dQ/T è un differenziale esatto; in altri termini è possibile introdurre una nuova grandezza S, funzione di stato del sistema, tale che $dS = dQ/T$. Questa grandezza ha un significato fisico ben preciso, deducibile dall'insieme delle trattazioni precedenti. Infatti era già stato mostrato come il differenziale dQ/T fosse dato dalla somma della variazione di disgregazione dZ più il valore equivalente della variazione di calore interno dH/T, ovvero dalla somma dei valori equivalenti delle trasformazioni provocate all'interno del sistema della trasmissione della quantità di calore dQ. «Ho quindi», dice Clausius, «formato dalla parola greca τροπή, «cambiamento», la parola ENTROPIA, che esprime il significato della grandezza S, nello stesso modo in cui la parola ENERGIA denota quello della grandezza U».[35]

La variazione dell'entropia di un sistema sia quindi a rappresentare, nelle intenzioni di Clausius, l'intero cambiamento che il sistema subisce dal punto di vista della sua organizzazione interna. La formulazione della seconda legge della termodinamica attraverso le proprietà di questa nuova grandezza assume dunque un aspetto, per noi, più familiare. La traiamo da una conferenza divulgativa che Clausius tiene nel 1867 a un Congresso della Società Scientifica Tedesca.[36] Qui Clausius ricapitola l'intero sviluppo della termodinamica negli anni precedenti e, in particolare sottolinea l'importanza del principio di conservazione dell'energia, quale espressione di «una legge generale fondamentale dell'universo» che può essere così formulata:[37]

> *Una forma di Energia può essere trasformata in un'altra forma di energia, ma la quantità di Energia non può mai risultare diminuita; al contrario, l'ammontare totale dell'Energia esistente nell'universo resta altrettanto costante come l'ammontare totale della Materia.*

Ma, sebbene tale legge «esprima l'immutabilità dell'universo da un certo punto di vista molto importante», non bisogna dedurre che «l'intera condizione dell'universo possa essere rappresentata come immutabile e soggetta a cicli senza fine». Infatti, «il secondo fondamentale teorema della teoria meccanica del calore contraddice nel modo più netto tale concezione». Nel nostro universo si verificano trasformazioni che vanno in direzione tra loro opposta con una netta prevalenza di quelle che hanno un segno positivo su quelle che hanno un segno negativo: ne segue che «la condizione dell'universo deve gradualmente cambiare sempre di più in una certa particolare direzione». Questa direzione è determinata dal fatto il lavoro che le forze della natura sono capaci di effettuare «sarà gradualmente convertito sempre di più in calore», e «il calore, nella misura in cui esso tende sempre a passare da corpi più caldi a corpi più freddi, e così a uguagliare le differenze esistenti di tempe-

[34] Ivi, p. 3.

[35] Ivi, p. 6.

[36] La traduzione inglese di tale conferenza «On the Second Fundamental Theorem of the Mechanical Theory of Heat» appare sul *Phil. Mag.*, ser. 4, 35 (1868), pp. 405-19.

[37] Ivi, p. 418.

ratura, assumerà gradualmente una distribuzione sempre più uniforme»; infine «dal punto di vista della loro organizzazione molecolare, i corpi materiali si avvicineranno a una data condizione in cui, tenuto conto della temperatura esistente, la disgregazione totale è la più grande possibile». Questo processo globale è esprimibile attraverso una grandezza «che rappresenta la somma di tutte le trasformazioni che devono aver luogo per portare ogni corpo o sistemi di corpi nella sua condizione attuale». Da ciò è possibile concludere che «in tutti i fenomeni della natura l'entropia totale deve sempre aumentare e non può mai diminuire», e cioè in breve, *«l'entropia dell'universo tende a un massimo»*. La conclusione «cosmologica» di Clausius è ben nota: «Più l'universo si avvicina a questa condizione limite in cui l'entropia ha un valore massimo, più diminuiscono le possibilità di ulteriori cambiamenti; e supponendo che tale condizione sia alla fine completamente raggiunta, non può aver luogo alcun cambiamento ulteriore e l'universo sarà uno stato di morte immutabile».[38]

Nella grandiosa concezione di Clausius, quindi, la tendenza irreversibile all'aumento di entropia è una legge della natura oggettiva, indipendente dalla presenza e dall'intervento umano. L'irreversibilità dei processi naturali è il fatto oggettivo da cui occorre partire per dare alla seconda legge il suo effettivo significato. In questo l'impostazione dello scienziato tedesco è sensibilmente diversa da quella dei colleghi della scuola inglese: non è in questione infatti una intrinseca «qualità» dell'energia posseduta dai sistemi fisici, qualità valutabile in rapporto alle esigenze e alle capacità di controllo degli esseri umani: si tratta invece della «qualità», stavolta definibile e quantificabile obiettivamente, delle trasformazioni che avvengono in natura, anche indipendentemente dall'intervento umano. Da questo punto di vista, la seconda legge della termodinamica non riguarda solo l'universo in relazione all'uomo, né può essere considerata meno importante della prima legge.

5. Conclusioni

Una delle principali riviste di fisica pubblicato in Gran Bretagna, il *Philosophical Magazine*, aveva, fin dal 1850, quasi regolarmente offerto la traduzione inglese dei principali contributi di Clausius alla termodinamica. La grande rilevanza di questi contributi è quindi implicitamente riconosciuta dai fisici dell'ambiente britannico: tuttavia, l'originalità dell'impostazione teorica seguita dallo scienziato tedesco, le sue argomentazioni spesso astratte e tortuose, le numerose assunzioni ipotetiche introdotte, con la proposta continua di nuovi concetti dai nomi altisonanti, suscitano una reazione che, condita da un certo reciproco sciovinismo nazionalistico, avrebbe ben presto degenerato in una polemica talvolta pretestuosa. Il motivo apparente di questa polemica fu l'emergere di questioni di priorità sulla scoperta della prima e della seconda legge della termodinamica. I tedeschi cominciarono col contrapporre l'opera di Mayer a quella di Joule e gli inglesi sostennero vivacemente la maggiore completezza e chiarezza dei contributi di Kelvin rispetto a quelli dello stesso Clausius.

[38] Ivi, p. 418 e seguente.

La polemica scoppia quando nel 1871, James Clark Maxwell pubblica un piccolo manuale di termodinamica dal titolo *Theory of Heat*, nel quale Clausius è a mala pena menzionato. L'anno successivo appare sul *Philosophical Magazine* una lunga lettera di Clausius in cui viene ricostruita una breve storia delle scoperte termodinamiche e in cui viene data una certa enfasi ai contributi dell'autore.[39] Clausius ottiene un successo parziale: nella seconda edizione della *Theory of Heat*, dello stesso anno, Maxwell corregge alcuni passi e introduce un dovuto riconoscimento dell'originalità dei contributi dello scienziato tedesco; ma questi commette però un passo falso: infatti egli polemizza anche con Peter G. Tait, un fedele seguace di Kelvin, che in un piccolo trattato del 1868, *Sketch of Thermodynamics*, aveva dato un quadro storico tutto favorevole al proprio maestro e collega. Tait non ha certamente il *fair play* di Maxwell e risponde con toni molto polemici: ne segue una serie di lettere a botta e risposta che si conclude nel giugno del 1872 con la pubblicazione di un'ultima risposta di Clausius in cui egli afferma che «il tono con il quale il Sig. Tait ha scritto rende impossibile per me continuare la discussione».[40]

Questa breve cronaca non deve lasciar supporre che le questioni emerse nella discussione tra scienziati e inglesi e scienziati tedeschi fossero sollevate solo pretestuosamente per una sorta di campanilismo scientifico: come vedremo fra breve, dietro le reciproche incomprensioni vi erano ragioni più profonde, legate alla diversa impostazione concettuale che gli scienziati coinvolti avevano dato alla teoria termodinamica. Ci limitiamo a fornire un esempio significativo di tale situazione.

Nel 1868, Tait dà, in effetti, credito all'introduzione da parte di Clausius «del termine eccellente Entropia», ma ne stravolge completamente il significato: egli infatti propone di designare con tale termine l'energia «utilizzabile (*available*)» presente in una data quantità di calore, e non, come secondo lui aveva fatto Clausius, l'energia «inutilizzabile»; per questo bastava cambiare segno alla grandezza introdotta da Clausius, sicché il secondo principio della termodinamica diveniva semplicemente: «l'*Entropia dell'universo tende a zero*». In questo equivoco paradossale cade anche Maxwell nel 1871. Egli scrive testualmente: «l'energia intrinseca di un corpo può essere solo parzialmente convertita in lavoro con processi che avvengono all'interno del recipiente e senza alcuna comunicazione con l'ambiente esterno sia di calore sia di materia. Questa parte è talvolta chiamata l'energia utilizzabile del sistema. Clausius ha chiamato la parte restante dell'energia, che non può essere convertita in lavoro, l'Entropia del sistema».[42]

Solo un paio di anni più tardi, Maxwell si accorge del grossolano errore contenuto in queste affermazioni e in una lettera a Tait del dicembre del 1873 rimprovera al proprio collega di averlo portato fuori strada: «È solo più tardi, [...] che sono stato condotto a riconoscere un errore che avevo assorbito dalla tua *Thermodyna-*

[39] «A contribution to the History of the Mechanical Theory of Heat», *Phil. Mag.*, ser. 4, 43 (1872), pp. 106-15.

[40] R. Clausius, «A necessary correction of one of Mr. Tait's remarks», *Phil. Mag.*, ser. 4, 44 (1872), p. 117.

[41] P.G. Tait, *Sketch of Thermodynamic*, Edinburgh, 1868, p. 29.

[42] J.C. Maxwell, *Theory of Heat*, London, 1871, p. 186.

mics, e cioè che l'entropia di Clausius è *energia inutilizzabile* mentre la tua è energia utilizzabile. L'entropia di Clausius non è né l'una né l'altra [...], non vi è alcuna energia utilizzabile in un sistema con temperatura e pressione uniformi».[43]

Ci sembra, tuttavia, molto interessante esaminare l'origine e le conseguenze del *misunderstanding* di Tait circa il significato e il valore interpretativo del concetto di entropia. Nel suo piccolo trattato di Termodinamica, infatti, Tait commette una serie di errori significativi, che danneggiano non poco la sua credibilità nella polemica contro Clausius e divengono un facile bersaglio per quest'ultimo. Ci riferiamo, in particolare, al passo dell'opera in questione, in cui Tait affronta il problema di derivare ciò che egli ritiene «l'espressione di Thomson per l'ammontare del calore dissipato durante il ciclo [di una macchina termica]».[44]

Il punto è che Tait continua a distinguere tra il «valore dinamico» di una certa quantità di calore e il suo «valore pratico», che è il valore del lavoro ottenibile dalla data quantità con una macchina termica ideale, minore del precedente perché ad esso va sottratto il valore dinamico della quantità di calore trasmessa alla sorgente a temperatura ambiente. Nei processi irreversibili tale differenza è ancora più accentuata e in questo consiste la «dissipazione» dell'energia utilizzabile tanto cara agli scienziati inglesi. La tendenza alla diminuzione dell'energia utilizzabile diviene quindi l'espressione dell'irreversibilità in base al secondo principio.

Ora, la distinzione tra il valore *pratico* di una data quantità di calore e il suo valore *dinamico* era stata proposta da Thomson nel saggio del 1852 sulla teoria della dissipazione dell'energia. Nel tentativo di calcolare l'energia dissipata in un ciclo irreversibile, Thomson aveva supposto che il lavoro ottenuto dall'assorbimento di una data quantità di calore q fosse consumato in attriti interni a causa del passaggio del vapore attraverso stretti orifizi, ovvero riconvertito in una analoga quantità di calore. Ora, *nel migliore dei casi*, secondo Thomson, tale calore prodotto per attrito interno poteva essere considerato come calore assorbito dal vapore in aggiunta a quello estratto dalla sorgente calda, per cui la quantità di calore dissipata non sarebbe risultata pari alla quantità di calore generale per attrito, ma solo alla sua frazione $(I - R)q'$, dove R è il rendimento della macchina funzionante in condizioni ideali. Al calore q_0 ceduto alla sorgente più fredda in un normale ciclo reversibile, si aggiungerebbe così una certa quantità di calore q'_0 dovuta alla parziale convertibilità in lavoro del calore prodotto per attrito, che risulterebbe «irrecuperabilmente sprecata, a meno che non si possa in qualche modo utilizzare il calore ceduto dal condensatore».[45]

[43] Lettera depositata presso la *Maxwell Collection*, University Library, Cambridge, Maxwell ammette di essere debitore, per il riconoscimento del proprio errore, ai primi lavori di Gibbs sulla termodinamica. Il dibattito sui fondamenti della termodinamica tra scienziati tedeschi e scienziati inglesi è trattato con dovizia di particolari degli articoli di M. Klein, «Gibbs on Clausius», *His.Stud.Phys.Sci.*, 1 (1969), pp. 127-149 e di E. Dauh, «Entropy and dissipation», *ivi*, pp. 321-354, senza che però venga ricercato un collegamento tra i temi del dibattito e l'approccio originario alla teoria termodinamica di Thomson e Clausius.

[44] P.G. Tait., *op. cit.* (1868), p. 121-22.

[45] W. Thomson, *op. cit.* (nota 16), p. 331.

Uno «strano» ragionamento se si pensa che il calore $q_0+q'_0$ altro non è che il calore ceduto al «condensatore» da una macchina ideale, funzionante nelle stesse condizioni di quella descritta da Thomson, che assorbe il calore $q + q'$ dalla sorgente più calda e produce una quantità di lavoro in proporzione. Quindi perché considerare la quantità di calore q'_0 «irrecuperabilmente sprecata»? Essa lo è esattamente come lo è la quantità di calore q_0. *Non è chiara a Thomson la differenza essenziale tra dissipazione nei processi irreversibili e impossibilità di effettuare una conversione integrale di calore in lavoro con una macchina ciclica ideale.* In questo secondo caso l'irreversibilità non c'entra: c'entra solo il secondo principio che vieta la possibilità di effettuare le trasformazioni «positive» senza compensazione (o, se vogliamo, le trasformazioni che comportano una diminuzione netta di entropia nell'intero insieme di sistemi interagenti). Se ritorniamo all'articolo del 1851 «On the Dynamical Theory of Heat», ritroviamo il già citato brano significativo in cui il calore ceduto alla sorgente fredda in ciclo ideale di Carnot viene considerato come «irrimediabilmente perduto per l'uomo, e cioè «dissipato» anche se non «annichilato».[46]

Così, sia Thomson, sia Tait cadono in equivoci significativi, non avendo riconosciuto che il senso del secondo principio non sta nella sua qualità «degradata» dell'energia nella forma di calore, ma nella qualità delle trasformazioni che avvengono in natura e nella tendenza al prevalere delle trasformazioni spontanee irreversibili. Se il consumo di lavoro meccanico per attrito in un processo ciclico corrispondesse sempre alla creazione di calore all'interno del sistema, utilizzabile alla massima temperatura di riferimento, allora anche per cicli in cui avvengono simili processi irreversibili si avrebbe $\int dq/t = 0$, il che è assurdo.

Non ci resta, a questo punto, che sottolineare ancora una volta come all'origine delle «incomprensioni» tra Thomson e Clausius stia il diverso approccio ai principi della termodinamica e alla connotazione del concetto di calore che su tale approccio viene basata. Gioca un ruolo decisivo, in questo senso, il diverso contesto problematico, in cui i due scienziati avevano operato nelle fasi iniziali del loro studio dei fenomeni termici.

[46] Cfr.: *supra*, p. 9.