ANTONINO DRAGO - ORNELLA VITIELLO (*)

La formulazione di Brønsted della termodinamica completata col metodo originario di Sadi Carnot (**)

Re-formulating thermodynamic theory by following the original method of Sadi Carnot.

Summary - In 1824 Sadi Carnot produced a great part of thermodynamic theory without rejecting caloric hypothesis. By Clausius and Kelvin most of his results have been included in the modern formulation, yet his characteristic method has been disregarded. The recent historical studies stressed that i) caloric hypothesis weakly influenced Carnot's reflections; ii) his method is highly relevant for theoretical physics. Indeed, his theory is founded upon a general problem — rather than the nature of heat, the problem of the maximum efficiency of heat engines —; moreover it lacks of advanced mathematics; it introduces the notion of cycle for offering a new kind of reasoning in physics (for ex. an ab absurdo theorem), and it puts as the basic one for the theory a double negated statement. -- A, which is not equivalent to its positive statement A, for lack of experimental evidence.

The present paper re-formulates thermodynamic theory by following the original method of Sadi Carnot without referring to the caloric hypothesis. The starting point is Brønsted's reformulation of thermodynamics (1940) which retains one more basic idea of S. Carnot's original method: any kind of work is the transport of a quantity between two levels of a potential function: $L = (P_1 - P_2)\delta K$. To such a formulation we add the following improvements: i) the theory is founded not on some abstract principles but on a general problem (what are the work variables of heat?); ii) entropy is introduced by cyclical machines and then by Carnot's theorem; iii) the general problem is defined by a double negated statement -- A.

At last one obtains a new formulation of thermodynamics which is very simple in mathematics and moreover it is very rigorous in its basic notions.

1. La formulazione di Brønsted della termodinamica [1] si basa sulla osservazione che tutti i processi energetici fondamentali avvengono grazie al trasporto di una quantità energetica K tra due stati a potenziale diverso P. Tale trasporto è denominato processo energetico fondamentale. Durante ogni processo energetico fondamentale viene eseguito del lavoro δA, che viene espresso come prodotto tra la quantità energetica δK e la differenza di potenziale $(P_1 - P_2)$ dei due stati.

(*) Gruppo di Storia della Fisica, Dipartimento di Scienze Fisiche, Università di Napoli.

(**) Relazione presentata al IV Convegno Nazionale di «Storia e Fondamenti della Chimica» (Venezia, 7-9 novembre 1991).

[1] J.N. Brønsted, *Principles and Problems in Energetics*, Interscience, New York, 1955.

In tal modo le quantità energetiche ed i potenziali appaiono come grandezze coniugate. Dopodiché la reversibilità di un processo è ottenuta accoppiando due processi energetici fondamentali, durante i quali le quantità energetiche δK vengono trasportate in direzioni opposte. Come risultato sperimentale si ha che durante un processo reversibile la sommatoria delle quantità di lavoro, associate al processo, si annulla. Tale risultato va sotto il nome di principio del lavoro.

Restringendoci al caso dei processi termici abbiamo che la quantità energetica è riconosciuta essere l'entropia δS, che viene trasportata tra stati a diversa temperatura T. Quest'ultima, quindi, assume il ruolo di potenziale che caratterizza gli stati dal punto di vista termico.

Nella formulazione di Brønsted il concetto di calore (ritenuto antropomorfo) non appare necessario o conveniente finchè non passiamo a considerare i processi irreversibili. Infatti a temperatura costante la definizione di calore è sovrapponibile a quella di entropia, perché vale la relazione $\delta Q = (T_1 - T_2)\delta S$; solo quando la temperatura non è costante il calore ha una esistenza autonoma dall'entropia ed è utile in quanto traduce un concetto intuitivo. Dopodiché si passa ad enunciare il principio del calore e il principio di equivalenza. Il primo afferma che i processi irreversibili sono sempre accompagnati da un'evoluzione positiva del calore, il che si può scrivere con $\Sigma_i \delta A_i > 0$; $\delta Q > 0$. Il secondo afferma che per ogni tipo di processo vale l'uguaglianza $\Sigma_i \delta A_i = \delta Q$.

In tale formulazione il concetto di energia non è fondamentale e viene recuperato soltanto grazie al principio di equivalenza di calore e lavoro.

Questa formulazione è stata finora trascurata, probabilmente perché impone il distacco culturale da quegli schemi concettuali della fisica classica mediante i quali siamo abituati a ragionare. Ma essa potrebbe essere una formulazione da porre in alternativa alla termodinamica tradizionale, che presenta diversi difetti concettuali. Nel seguito vogliamo esplorare questa possibilità.

2. In effetti Brønsted appare seguire e sviluppare i lavori originari di Sadi Carnot.[2] Infatti pone alla base della sua formulazione la distinzione tra processi reversibili ed irreversibili; conferisce il ruolo di variabile principale all'entropia, mentre elimina completamente il concetto di energia interna al posto di quello di calore; il principio di conservazione dell'energia viene recuperato solo in un secondo momento, come risultato marginale. Allora effettivamente la formulazione di Brønsted è già una precisa soluzione all'esigenza di riformulare la termodinamica seguendo Carnot. Ma si può andare oltre.

Dopo Carnot la teoria termodinamica è stata riorganizzata da Kelvin e Clausius. Prima aveva una organizzazione centrata su un problema cruciale (la massima efficienza nelle trasformazioni energetiche) epperò ne induceva delle proposizioni di carattere universale; poi dopo invece è stata organizzata per principi, secondo uno schema aristotelico-euclideo (lo schema tipico della teoria meccanica e della sua concezione del rapporto matematica-realtà); ciò è stato compiuto al prezzo di usare una parola indefinita altrimenti, «equivalenza» (si noti che non si può dire ugua-

[2] S. Carnot, *Réflexions sur la puissance motrice du feu*, Bachelier, Paris, 1824 (trad. it.: *La potenza motrice del fuoco*, ENEA Scuola, 1988).

glianza) tra lavoro e calore; e al prezzo di porre per prima quell'affermazione che era stata scoperta 25 anni dopo la seconda.

Infine il 1° principio è platonico perché postula una riserva di tutte le energie, anche quelle future. Allora un'alternativa potrebbe essere costituita non tanto da una sua più adeguata formula matematica, quanto dal riportare la termodinamica ad una formulazione organizzata su un problema. Bronsted non sembra seguire Carnot in questo tipo di organizzazione della teoria. Però ad un esame più attento appare che anche la teoria di Bronsted può essere concepita come una teoria fondata su un problema: quali sono le variabili del lavoro termico?

Se rendiamo esplicita questa reimpostazione della teoria di Bronsted in maniera problematica, essa diventa una precisa alternativa a tutti i difetti dell'attuale versione del 1° principio, perché con essa, come si diceva prima,il concetto di energia non è fondamentale. Con ciò abbiamo trovato una prima soluzione del problema di superare la tradizionale formulazione della termodinamica.

3. Ma c'è un punto su cui Bronsted sicuramente non segue Carnot: nel ragionare mediante cicli; infatti egli introduce l'entropia sperimentalmente, con delle misure dirette. Così il teorema di Carnot diventa superfluo ai fini dell'introduzione dell'entropia (e della temperatura assoluta). Invece si può ben sostenere che il ragionamento per cicli costituisce la vera forza argomentativa della teoria di Carnot. Questa era anche la convinzione di Mach, il quale del ciclo di Carnot faceva uno strumento di ragionamento valido in generale per ogni campo di fenomeni.[5]

Si noti di passaggio che anche da un punto di vista tradizionale si può enunciare tutta la termodinamica con cicli. Infatti la prima legge può essere posta nella forma

$$\oint dW_{ad} = 0 \qquad (1)$$

cioè l'integrale lungo un ciclo chiuso del lavoro adiabatico è zero.[6] Si noti che questa versione della prima legge può essere derivata direttamente dai risultati sperimentali. Inoltre da una tale versione si deduce immediatamente la esistenza di una funzione energia interna; e di conseguenza si può iniziare ad introdurre il concetto di calore.

Si può formulare anche la seconda legge in modo analogo, pur di prendere come affermazione della seconda legge la «diseguaglianza di Clausius»

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

cioè l'integrale lungo un ciclo chiuso del calore assorbito, diviso per la temperatura alla quale è assorbito, è uguale o minore di zero. Anche questa versione della seconda legge può essere considerata come un risultato sperimentale.

[5] E. Mach, *Die Prinzipien der Wärmelehre*, Leipzig, 1896 (trad. ingl. Reidel, Boston, 1987) cap. XIX.

[6] H.L. Armstrong, *Statement of the Second Law of Thermodynamics*, «Am. J. Phys.», *28* (1960) 564.

Dall'equazione (2) possono essere derivati direttamente il teorema di Carnot e il principio dell'entropia. Per di più, si vede facilmente che l'uguaglianza si applica ai cicli reversibili. Infatti se il ciclo viene percorso in senso inverso, il segno di dQ cambia in ogni punto del ciclo, ma in complesso non viene modificato niente. Perciò il valore dell'integrale sarà esattamentle l'opposto di quello ottenuto precedentemente. Ma anche questo valore deve essere minore o uguale a zero. Di conseguenza le due affermazioni possono essere compatibili soltanto se il valore dell'integrale è nullo. E ora si possono derivare tutte le conseguenze utili per la teoria molto più facilmente che dalle usuali formulazioni della seconda legge.

4. Tornando a Bronsted, è possibile introdurre il concettto di ciclo pur di modificare il suo metodo operativo per misurare l'entropia: basta utilizzare a tale scopo il ciclo di Carnot.

Durante tutto il ciclo il sistema in esame compie una certa quantità di lavoro meccanico totale che è data da $L = \int P\ \delta V$ (P = pressione, V = volume). Essendo il ciclo un processo termico reversibile, in base all'idea di Bronsted, ci sarà del lavoro termico espresso in termini di differenza di temperatura T e di entropia δS.

Infatti, se definiamo come serbatoio di entropia un oggetto che, posto in contatto termico con altri, non subisce variazioni di temperatura, allora possiamo dire che durante un ciclo si effettua un trasporto di entropia dal serbatoio a temperatura T_1 verso quello a temperatura T_2.

In base al principio del lavoro di Bronsted, la somma del lavoro meccanico L e del lavoro termico $\delta S\ (T_1 - T_2)$, effettuati durante tutto il ciclo, deve annullarsi: ovvero:

$$L + \delta S\ (T_1 - T_2\ ) = 0, \qquad \text{da cui } \delta S = L\ /\ (T_1 - T_2)$$

E così otteniamo una misura dell'entropia senza dover far ricorso a calorimetri di riferimento, così come fa Bronsted, ma piuttosto a serbatoi di entropia.

5. In altri lavori[5] si è mostrato che quando una teoria è organizzata problematicamente, essa, se ben formulata, inizia con una frase doppiamente negata, $- - A$, che non è equivalente alla frase affermativa corrispondente, A; essa appunto serve a stabilire il problema cruciale della teoria e a indicare la direzione di ricerca, la quale deve trovare sostegno scientifico per affermare quanto più è possibile attorno ad A.

L'opera di S. Carnot si fonda su un «principio» che in realtà è un principio non assiomatico, ma metodologico: l'impossibilità del moto perpetuo. Egli dice così nel punto cruciale della dimostrazione del suo famoso teorema: «... una creazione *in*definita di forza motrice ... è *in*ammissibile».[6] Si noti che il primo fisico che

[5] A. Drago, *Evidence for a New Way of Reasoning as Suggested by Classical Physical Theories*, «ASL Logic Colloquium», Berlin, 1989 e *Verso la conoscenza dei fondamenti della matematica. Lezare Carnot sull'analisi infinitesimale*, in L. Magnani (ed.): *Matematica e Conoscenza*, Marcos y Marcos, Milano, 1991, 469-484.

[6] S. Carnot, *op. cit.*, p. 38-39 (2ª ed. orig.).

utilizzò questo principio, Stevino, l'ha espresso anche lui con una doppia negazione: «un movimento *senza* fine ... è *assurdo*». Le corrispondenti frasi affermative non hanno significato fisico, perché non ci sono strumenti operativi per affermarle vere. Nè hanno senso le frasi negate una volta sola. Questo è un chiaro esempio che siamo in una logica non classica, là dove vale $--A \neq A$.

Ma queste affermazioni $--A$ sono troppo generali e generiche, valgono per l'intera teoria fisica; noi vogliamo specificare il problema proprio per la teoria termodinamica. Allora ci può essere d'aiuto il fatto che in una nota a piè pagina S. Carnot si dichiara dubbioso sulla validità della teoria del calorico: «Molti fatti sperimentali appaiono quasi inesplicabili allo stato attuale della teoria [... è difficile rifiutarsi di credere che in queste azioni *non* ci sia una vera *produzione* di calorico]».[1] Qui possiamo vedere quella frase doppiamente negata che può ben essere posta come il problema cruciale della termodinamica moderna: «Non è vero che il calore non è (prodotto dal) lavoro»; infatti solo questa esprime correttamente il 1° principio della termodinamica, senza ricorrere a concetti platonici.

Però ripensando il problema alla luce della formulazione di Brønsted, notiamo che il suo problema cruciale non è il rapporto tra calore e lavoro; in effetti questo rapporto esprimeva anche il rapporto più generale tra la nascente teoria termodinamica e la teoria meccanica; e cioè il problema drammatico di Clausius e di Kelvin di formulare la prima teoria fisica che fuoriusciva dalla teoria meccanica. Piuttosto il problema cruciale di Brønsted è quello di riuscire a scrivere $\delta A = (P_1 - P_2)\,\delta K$ in ogni caso, e quindi anche per i fenomeni termici. Allora il problema che può essere posto alla base della formulazione di Brønsted è quello della esistenza del lavoro per ogni caso, quello termico compreso.

Ma allora la frase doppianente negata da porre alla base della formulazione di Brønsted può ben essere: «*Non* è vero che il calore *non* ha un potenziale». Questa frase non può essere volta in affermativa perché il calore non ha potenziale in generale, ma solo se la trasformazione è reversibile. E la direzione di ricerca diventa giustamente quella di definire quando c'è potenziale; e questo problema ci porta a definire come potenziale l'entropia così come fa Brønsted.

Però, questa frase esprime anche il contenuto della nota su citata di S. Carnot; infatti secondo la teoria del calorico il calore è una funzione di stato, quindi ha sempre potenziale. Nella nota S. Carnot ne dubita; ma non la nega. Piuttosto egli sostiene un'idea che è giustappunto espressa dalla frase doppiamente negata suddetta; e tutta la sua teoria può essere vista come ricerca nella direzione di questo problema.

6. Con ciò la formulazione di Brønsted è stata sviluppata secondo il punto di vista originario di Sadi Carnot, senza più problemi col 1° principio e senza i difetti della formulazione tradizionale. Probabilmente Brønsted non conosceva l'opera originaria di S. Carnot e comunque non dava importanza al ciclo e alla organizzazione problematica che ne costituiscono le caratteristiche peculiari; per questo si è accontentato della sua formulazione. Qui invece noi siamo giunti a ridare piena vali-

[1] *Ibidem*, nota 14 (p. 37 ed. orig.; la frase tra parentesi quadra è solo nel manoscritto del libro; si veda la edizione critica a cura di R. Fox, ed. Vrin, Paris, 1978).

dità scientifica attuale alla formulazione di S. Carnot, così come lui l'ha sviluppato nel 1824.

Ciò è stato compiuto senza utilizzare nessuna matematica sofisticata; al contrario dell'altra reinterpretazione storica, quella di Baratha e Truesdell,[8] che non solo organizza la teoria assiomaticamente e non problematicamente; ma anche fa uso del problema del differenziale esatto, cioè di equazioni differenziali; e quindi di quella matematica che S. Carnot aveva deliberatamente messo da parte quando scrisse il suo libro, relegandola ad una nota a piè pagina.[9]

[8] C. Truesdell e S. Baratha, *The Concept and Logic of Classical Thermodynamics as a Theory of Heat Engines*, Springer Verlag, New York, 1977.

[9] S. Carnot, *op.cit.*, p. 28.