

## PER SAPERNE DI PIÙ

### Le parole rimosse dalla fisica: Calorico Dismissed physical terms: Caloric

Clara Frontali (\*)

*Via del Giuba 10, 00199 Roma, Italia*

**Riassunto.** Nelle sue varie versioni, basate su rappresentazioni ingenuamente intuitive, arricchite da ipotesi *ad hoc*, e da tentativi (in particolare con Laplace) di riduzione alla meccanica newtoniana, il modello del calore come un fluido che si conserva, che ha predominato fino ai primi decenni del 1800, ha definitivamente perso il consenso della comunità scientifica —pur in assenza di una prova sperimentale definitiva— intorno al 1850, con l'emergere del concetto di “energia”. Ricostruire la parabola del consenso tributato alle teorie caloriciste, e discutere gli argomenti addotti pro e contro l'esistenza del fluido calorico, ci permette di evidenziare uno snodo cruciale nella storia del pensiero scientifico.

**Abstract.** In its various versions, reflecting naive, intuitive representations of heat, enriched by *ad hoc* hypotheses, and by efforts (in particular with Laplace) intended to reduce thermal effects to Newtonian mechanics, the presentation of heat as a conserved fluid that prevailed up to the first decades of 1800, lost the consensus of the scientific community —even in the absence of a decisive experimental proof— around 1850, when the “energy” concept emerged. Investigating the rise and fall of the consensus raised by fluidistic theories, and discussing the evidence in favour of or against the existence of a caloric fluid, allows us to shed light on a crucial joint in the history of scientific thinking.

### 1. Introduzione

È noto a tutti come il calorico —l'ipotetico fluido a lungo ritenuto responsabile dei fenomeni termici— non rappresentasse un modello adeguato a descrivere processi coinvolgenti altre forme di energia. La scomparsa del termine infatti si verifica intorno al 1850, quando prende corpo, appunto, il concetto di energia. Ma come sia avvenuto, in dettaglio, l'abbandono di quel modello è storia che illumina il nascere del pensiero scientifico in cui oggi ci riconosciamo. Protagonisti di questa vicenda sono figure quali Lavoisier, Laplace, Carnot, Fourier, per non citare che le principali.

(\*) Già Dirigente di Ricerca presso l'Istituto Superiore di Sanità, Roma.  
E-mail: clara.frontali@inwind.it

In particolare la matematizzazione di una materia così complessa, cui Laplace tendeva restando legato a un ambito Newtoniano, trova vie innovative con Fourier. In campo sperimentale, come si evince dalla vicenda legata a Benjamin Thompson, non si è dato un *experimentum crucis*, una prova definitiva che non potesse in qualche modo essere inquadrata nel multiforme modello del calorico. Quello che è accaduto, invece, è un tipico caso di cambio di paradigma [1], a favore di una nuova teorizzazione capace di inquadrare in modo unitario fatti di natura diversa.

Al fine di ricostruire una storia delle idee, viene qui presentato un *excursus* — ovviamente parziale — che parte dalle visioni del calore nell'antichità, e poi nei secoli XVII e XVIII, per giungere all'acceso dibattito che si svolse a cavallo dell'anno 1800 tra i sostenitori di un modello fluidistico del calore (il termine calorico fu introdotto da Lavoisier nel 1787), e quelli che invocavano una qualche forma di movimento a livello microscopico. Si mostrerà altresì come il modello del calorico abbia lasciato tracce nel linguaggio della termodinamica classica, e sia ancora perfettamente adeguato in campi specifici, come ad esempio quando si voglia valutare la trasmissione di calore per problemi ingegneristici (quali, ad esempio, il raffreddamento di sorgenti di calore o la climatizzazione di ambienti).

## 2. Dagli atomisti a Galileo

Fin dall'antichità greco-romana ci si è interrogati sulla natura del calore. È di Democrito di Abdera (ca. 460–370 a.C.) la distinzione tra la sensazione soggettiva di “caldo” e la causa della sensazione stessa. Afferma infatti (frammento 125) che “Solo in apparenza una cosa è dolce o amara, solo in apparenza è calda o fredda, solo in apparenza ha un colore; in realtà esistono solo gli atomi e lo spazio vuoto”. Va ricordato che gli atomi di Democrito non sono tutti uguali, ma hanno forma e dimensione diversa, cui corrispondono proprietà diverse. Gli atomi che producono la sensazione di caldo sarebbero sferici, lisci e in rapido movimento, spigolosi e lenti quelli del freddo.

Lucrezio, seguace di Epicuro, nel *De Rerum Natura* [2], così si esprime a favore della visione del calore come sostanza:

“[...] non siamo noi in grado di percepire con gli occhi né i caldi ardori né il freddo, né di distinguere le voci: eppure son cose che devono avere natura corporea, dato che colpiscono i sensi. Nessuna cosa, se non un corpo, può toccare ed essere toccata.” <sup>(1)</sup>

Alla tradizione atomistica, e in particolare alla distinzione democritea, si riallaccia Galileo (1564-1642), che nel *Saggiatore* [3] tratta del calore in termini di qualità primarie e secondarie (pur non utilizzando tale terminologia):

<sup>(1)</sup> “[...] nec calidos aestus tuimur, nec frigora quimus/usurpare oculis, nec voces cernere suemus/quae tamen omnia corporea necessent/natura, quoniam sensus inpellere possunt./Tangere, et tangi, nisi corpus, nulla potest res.”

“[ . . . ] avendo già veduto come molte affezioni, che sono riputate qualità risiedenti nei soggetti esterni, non anno veramente altra esistenza che in noi, e fuor di noi non sono altro che nomi, dico che inclino assai a credere che il calore sia di questo genere, e che quelle materie che in noi producono e fanno sentire il caldo, le quali noi chiamiamo con nome generale fuoco, siano una moltitudine di corpicelli minimi, in tal e in tal modo figurati, mossi con tanta e tanta velocità, li quali incontrando il nostro corpo lo penetrano con la lor somma sottilità, e che il lor toccoamento, fatto nel lor passaggio attraverso la sostanza, e sentito da noi, sia l'affezione che noi chiamiamo caldo, grato o molesto secondo la moltitudine e velocità maggiore o minore d'essi minimi. [ . . . ] Poichè dunque, ad eccitare il caldo, non basta la presenza degl'ignicoli, ma ci vuole il loro movimento ancora, quindi pare a me che non fosse, se non con gran ragione, detto il moto esser causa di calore.” (vedi [3], pp. 200-201)

Notiamo come nella limpida prosa di Galileo entrambi i termini “caldo” e “calore” sono riferiti alla percezione, soggettiva, di una temperatura maggiore di quella corporea, mentre “la causa” (ciò che ci fa “sentire il caldo”) non è indicata col termine “calore”, ma è ricondotta al moto di minime particelle materiali (gli “ignicoli”), capaci di penetrare i nostri tessuti ed esercitarvi un attrito, un “toccoamento” (cfr. Lucrezio).

La parentela etimologica tra i termini “caldo” e “calore”, presente in molte lingue (hot-heat, warm-wärme, chaud-chaueur . . .) non aiuta a distinguere i concetti di calore e temperatura, e riflette il perdurare della loro identificazione, che verrà a cadere solo a metà del secolo XVIII.

### 3. Francis Bacon (1561–1626)

Contemporaneo di Galileo, per la maggior parte della sua vita Francis Bacon (fig. 1) rivestì ruoli di grande rilievo politico (da consigliere della regina Elisabetta fino a Lord Cancelliere d'Inghilterra sotto Giacomo I°). Nella sua opera principale, il *Novum Organon*, dato alle stampe nel 1620 [4], Bacon si propone di demolire la tradizione aristotelica, sostituendola con un metodo induttivo a partire da osservazioni sperimentali ripetibili, il tutto con estremo rigore, in omaggio al principio che “la verità emerge più facilmente dall'errore che dalla confusione” (vedi [4], Part II, pag. 210).

Il trattatello “On Heat”, da lui inserito nel *Novum Organon*, rappresenta in assoluto il primo testo dedicato specificamente al calore. In esso sono espone in modo sistematico —ma anche arguto— le nozioni esistenti e i risultati di sue osservazioni sperimentali sul calore (per Bacon calore è ciò che si percepisce al tocco).

Il testo è strutturato in cinque parti. Nella prima parte, dedicata a un elenco di esempi di produzione di calore, Bacon include oltre ai raggi del sole, alle fiamme di ogni tipo, alle sorgenti termali, ai corpi strofinati violentemente, anche gli animali ([ . . . ] *benché il calore non sia percepibile al tocco negli insetti, a causa della loro piccolezza*' (vedi [4], Part II, pag. 180)). Passa poi ad analizzare, nella seconda parte, gli esempi



Fig. 1. – Francis Bacon.

di mancanza di calore (es.: i raggi della luna, i pesci), mentre nella terza porta esempi di variazioni nel grado di calore. Lo scopo è quello di arrivare per esclusione alla causa del calore: essa infatti deve essere comune a tutti gli esempi del primo elenco, essere assente in quelli del secondo, e variare di grado in quelli del terzo. Nella quarta parte, dedicata alle ipotesi da scartare, viene —tra l'altro— esclusa l'ipotesi del calore come sostanza, dato che un corpo che cede calore non diminuisce di peso.

Infine, nell'ultima parte, dedicata alle conclusioni, si afferma (vedi [4], Part II, pp. 211-215):

*“La vera essenza del calore non è altro che il moto. [...] Il calore è un moto espansivo con cui il corpo tende a dilatarsi [...] Il calore non è un moto espansivo uniforme dell'insieme, ma delle piccole particelle del corpo”.*

Occorre però riconoscere che la posizione, straordinariamente moderna, qui espressa da Bacon ebbe ben scarsa influenza nei secoli successivi.

#### 4. Isaac Newton (1642-1726)

Newton si è occupato marginalmente del calore, principalmente in connessione con la luce. Ne parla brevemente infatti nel suo trattato *Opticks* [5], pubblicato nel 1704. Tuttavia la sua indiscussa autorità ha determinato una notevole influenza della visione ivi esposta.

Nella Questione 3 parlando dell'interazione della luce con la materia, così si esprime:

*“Non interagiscono forse i corpi e la luce, i corpi emettendo, riflettendo, rifrangendo e deflettendo la luce, e la luce scaldando i corpi, e mettendo le loro parti in un moto vibratorio che costituisce il calore?”* (vedi [5], pag. 314)

Poco oltre, nella Questione 18, Newton si riferisce ai risultati di un confronto tra le velocità con cui due termometri, sospesi dentro due recipienti in uno dei quali è stato fatto il vuoto <sup>(2)</sup>, si adeguano alla nuova temperatura quando vengono spostati tra ambienti a temperatura diversa. Le due velocità osservate risultano “quasi” uguali. Dunque anche togliendo l’aria dal recipiente deve restarvi un mezzo etereo, le cui vibrazioni trasmettono sia la luce che il calore:

*“Il calore dell’ ambiente caldo non si trasferisce forse attraverso il vuoto mediante le vibrazioni di un mezzo più sottile dell’aria che, quando l’aria è stata tolta, rimane nel vuoto? E non è questo il mezzo mediante il quale la luce si rifrange e si riflette e mediante le cui vibrazioni la luce trasmette calore ai corpi [ . . . ]? E le vibrazioni di questo mezzo in corpi caldi non contribuiscono forse all’intensità e alla durata del caldo in questi corpi? E i corpi caldi non comunicano il loro calore a quelli contigui freddi mediante le vibrazioni di questo mezzo, che si propagano dai primi a quelli freddi? E non è forse questo mezzo straordinariamente più rarefatto e sottile dell’aria, e straordinariamente più elastico e attivo? E non pervade tutti i corpi? E non si espande (con la sua forza elastica) per tutti i cieli?”* (vedi [5], pag. 324)

Secondo Newton, dunque, il mezzo etereo, più “sottile” e più elastico dell’aria, che pervade l’universo, ha un ruolo fondamentale nei fenomeni termici: nell’interagire con la luce esso si riscalda entrando in vibrazione, e sono le sue ondulazioni che trasmettono “il moto vibratorio che costituisce il calore” e ne mediano gli scambi tra i corpi.

## 5. Le idee sul calore nel corso del XVIII secolo

È il secolo in cui ha inizio l’utilizzo del calore per la produzione di lavoro meccanico: il primo brevetto per una macchina di questo tipo è del 1698. Questo utilizzo si perfeziona con Newcomen e poi con Watt, il cui brevetto del 1769 per la macchina a condensatore separato —la prima macchina termica realmente efficiente— è spesso assunto come l’evento che dà il via alla rivoluzione industriale.

A fronte dello straordinario progresso tecnologico risultano totalmente inadeguati i modelli disponibili per i processi termici. Come potevano gli ignicoli o le vibrazioni di un ipotetico etere fornire una visione soddisfacente di quel calore che avrebbe presto sostituito il lavoro animale, o i mulini ad acqua o a vento?

Va ricordato che il ‘700 è l’epoca dei fluidi: il “fluido elettrico”, il “fluido magnetico”, il “fluido nervoso”, sono tutte “sostanze” senza peso. Dunque anche l’argomento

<sup>(2)</sup> Va osservato che il vuoto, ottenuto presumibilmente con una pompa pneumatica del tipo realizzato da Hooke negli anni di collaborazione con Boyle, era senza dubbio modesto.

di Bacon, che un corpo nel raffreddarsi non diminuisce di peso, poteva essere tranquillamente ignorato da chi attribuiva al calore la natura di un fluido, in grado di scorrere da un corpo a un altro.

Grande diffusione ebbe, fin verso la fine del secolo, la teoria avanzata da Herman Boerhaave (1668-1738), medico olandese, docente allora di grande fama <sup>(3)</sup>, che insieme a Willem 's Gravesande (1688-1742) e Peter van Musschenbroek (1692-1761) faceva parte del gruppo noto come “i Newtoniani di Leida”. Intorno al 1720 Boerhaave e 's Gravesande esposero l'idea che i fenomeni legati al calore fossero determinati da due tipi di moto: un moto vibrazionale delle particelle costituenti la materia ordinaria da un lato, dall'altro l'agitazione di un fluido sottile e ubiquo, chiamato “fuoco” <sup>(4)</sup>, composto di particelle sferiche piccolissime, capaci di insinuarsi tra le particelle materiali, allontanandole. Si tratta, se vogliamo, di un modello ibrido che cerca di contemperare l'idea di un fluido pervasivo con quella del moto di particelle.

Sul ruolo dei due tipi di particelle vi era peraltro spazio per opinioni diverse: secondo Boerhaave sarebbe stato il moto delle particelle di materia ordinaria a generare il grado di calore percepito, mentre il moto del fluido avrebbe avuto la funzione di sostenere il primo e di trasmetterlo ad altri corpi. Secondo 's Gravesande sarebbe stato il moto del fluido stesso a determinare il grado di calore.

La dizione “il grado di calore” prelude alla fondamentale distinzione —operata intorno al 1750 da Joseph Black (1728-1799)— tra la quantità di calore e la proprietà intensiva misurata dal termometro [6]:

*“Il calore può essere considerato sotto l'aspetto della sua quantità o della sua qualità. Così due libbre d'acqua egualmente scaldate devono contenere una quantità [di calore] doppia di quanto non faccia una di esse (benché il termometro applicato ad esse separatamente o insieme rimanga esattamente allo stesso punto) dato che ci vuole il doppio del tempo a scaldare due libbre rispetto a quello che ci vuole a scaldarne una”.*

Si devono a Black la nozione di calore specifico (derivante dall'osservazione che fornendo la stessa quantità di calore a uguali masse di sostanze diverse, queste raggiungono temperature diverse) e quella di calore latente (il calore che “spariva”, mentre la temperatura rimaneva costante, in una transizione di fase, ma veniva poi restituito nel processo inverso).

Amico e protettore di Watt, professore di chimica all'università di Glasgow, Black non prese mai chiara posizione a favore di una interpretazione del calore come un

<sup>(3)</sup> Quando Pietro il Grande soggiornò in Olanda nel 1715 prese anch'egli lezioni da Boerhaave. Linneo giunse a Leida appositamente per fargli visita, così come fece Voltaire.

<sup>(4)</sup> Il termine “fuoco” utilizzato da Boerhaave e 's Gravesande non va confuso con il flogisto che, nella teoria sviluppata soprattutto da Georg Ernst Stahl (1660-1734), era ritenuto una sostanza contenuta in tutti i corpi infiammabili. La combustione avrebbe liberato il flogisto nell'atmosfera, considerata chimicamente inerte. Anche l'ossidazione dei metalli corrispondeva ad una perdita di flogisto, di cui i metalli sarebbero stati ricchi. Avversata da Boerhaave, la teoria del flogisto fu tuttavia largamente accettata dai chimici. La netta smentita, com'è noto, giunse da parte di Lavoisier, intorno al 1776, con la scoperta del ruolo dell'ossigeno nella combustione e nell'ossidazione.

fluido materiale. Tuttavia le sue osservazioni sul calore latente diedero adito all'idea che il calore fosse una sostanza capace di combinarsi chimicamente con la materia ordinaria, e che in questo stato legato non fosse più in condizione di essere rilevato dal termometro, mentre poteva agire sullo stato di aggregazione della materia.

Contro la tesi dei due stati, libero e legato, si pronunciò William Irvine (1743-1787), allievo e collaboratore di Black. La sua teoria, pubblicata postuma dal figlio [7] e ripresa da John Dalton (1766-1844), ebbe particolare risonanza nei primi decenni dell'800. Secondo Irvine, i cambiamenti di stato comportavano una variazione della capacità termica, tale che occorreva somministrare calore per mantenere costante la temperatura: come se un recipiente si dilatasse improvvisamente e quindi occorresse aggiungere altro liquido per mantenerne il livello. La fig. 2 mostra appunto la rappresentazione che dà Dalton [8] delle transizioni ghiaccio-acqua e acqua-vapore.

L'ipotesi che la capacità termica diminuisse con il diminuire del volume spiegava bene l'aumento e la diminuzione di temperatura rispettivamente per compressione o espansione adiabatica di un gas. In effetti, nella congerie di ipotesi vaghe sulla natura del calore avanzate nel corso del '700, la teoria di Irvine era l'unica che permettesse di fare delle previsioni. In particolare, le variazioni del calore specifico che secondo Irvine dovevano verificarsi in corrispondenza delle transizioni di fase divennero verificabili sperimentalmente quando, sul finire del secolo, furono realizzati strumenti per la misura della quantità di calore: il calorimetro a ghiaccio, sviluppato intorno al 1776 da Pierre Simon de Laplace (1749-1824) e Antoine-Laurent Lavoisier (1743-1794), ed il calorimetro delle mescolanze utilizzato negli stessi anni da Adair Crawford (1748-1795).

Presupposto per la validità delle misure calorimetriche era che il calore fosse soggetto a un principio di conservazione, cosa peraltro non contestata da alcuno. Più problematica era l'interpretazione dei risultati, in particolare per la misura del calore specifico di una sostanza: mentre il calorimetro di Lavoisier e Laplace ne forniva il valore alla temperatura di fusione del ghiaccio, il valore determinato col calorimetro delle mescolanze si riferiva all'intervallo di temperature utilizzato nell'esperimento. Assumeva quindi importanza la questione della dipendenza dalla temperatura del calore specifico, che secondo Irvine doveva aumentare con la fusione, e ancora con l'evaporazione. I primi risultati delle indagini calorimetriche, tuttavia, non confermavano le previsioni di Irvine <sup>(5)</sup>.

Verso la fine del secolo, il modello fluidistico, nelle sue varie versioni <sup>(6)</sup> ebbe il netto sopravvento sui modelli ibridi dei Newtoniani di Leida, mentre la visione

<sup>(5)</sup> Nel 1812 l'*Institut de France* (che dal 1795 aveva sostituito l'*Académie des Sciences*) bandì una competizione per approfondire la questione. Il premio fu vinto da François Delaroche (1781-1813) e Jacques-Etienne Bérard (1789-1869). Il calore specifico del vapore acqueo risultò inferiore (0,85) rispetto a quello dell'acqua, preso pari a 1,0. Così pure nella formazione di acqua a partire da ossigeno e idrogeno gassosi veniva smentita la previsione di Irvine che il processo fosse accompagnato da una produzione di calore, dato che l'acqua avrebbe dovuto avere una capacità termica ridotta rispetto ai gas di partenza.

<sup>(6)</sup> Nella versione di Dalton il calore era un fluido sottile che formava intorno agli atomi un'atmosfera estesa, di densità decrescente all'aumentare del raggio.

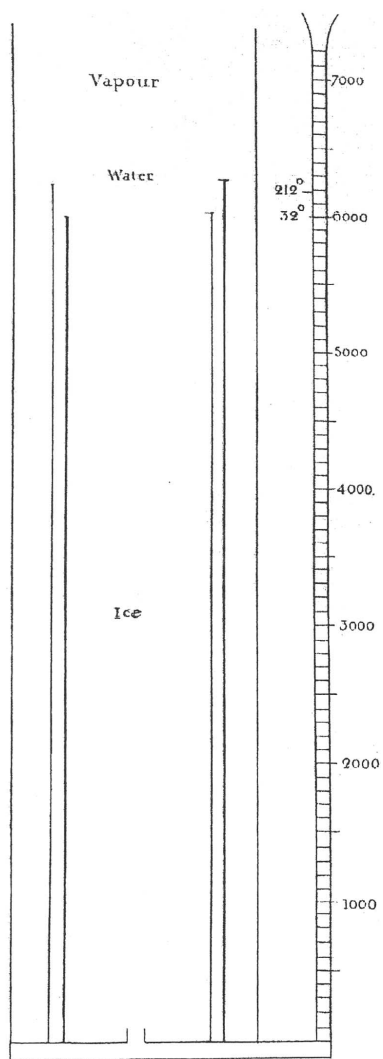


Fig. 2. – Rappresentazione del concetto di capacità termica fornita da Dalton (vedi [8], a fronte di pag. 216), seguendo Irvine. Versato nel tubo graduato, il fluido calorico può salire nel recipiente interno (ice) fino a raggiungerne il bordo superiore in corrispondenza con la temperatura di fusione del ghiaccio, per poi traboccare nel recipiente intermedio (water), di capacità maggiore. Il passaggio ad un recipiente più capace (vapour) avrà luogo una volta raggiunta la temperatura di evaporazione.

cinetico-corporeale di Daniel Bernoulli (1700-1782), che giungeva alla formulazione dell'equazione di stato dei gas rarefatti e alla dipendenza della temperatura dal quadrato della velocità delle particelle, esposta nel suo *Hydrodynamica* del 1738 [9], fu all'epoca totalmente ignorata, e rivalutata solo a partire dalla metà del XIX secolo.

## 6. Antoine-Laurent Lavoisier (1743-1794) – Pierre Simon de Laplace (1749-1824)

Nel 1783 fu presentata all'*Académie des Sciences* un testo dal titolo "*Mémoire sur la chaleur*" da parte di due suoi autorevoli membri: Antoine-Laurent Lavoisier e Pierre Simon de Laplace. Entrambi erano stati eletti a membri dell'*Académie* in età giovanissima (rispettivamente 25 e 24 anni). Il rapporto tra queste due eccezionali figure andrebbe approfondito, ma qui ci limiteremo ad analizzare quanto congiuntamente affermano sulla natura del calore.

Già nel 1777 Lavoisier aveva presentato una memoria in cui il calore veniva descritto come un fluido, denominato "*fluide igné*". Come lui stesso afferma successivamente (nel suo fondamentale *Traité élémentaire de chimie* del 1787 [10]) è solo dopo la profonda revisione della nomenclatura chimica da lui condotta, con alcuni collaboratori, negli anni '80, che questa dizione viene sostituita con il nuovo termine: "calorico". Si tratta di "*una sostanza reale e materiale, di un fluido estremamente sottile che si insinua tra le molecole di ogni corpo e le allontana*". Solo in un punto del *Traité* si accenna all'idea che possa non trattarsi di una sostanza materiale, quando si afferma che

*"a rigore noi non siamo neppure obbligati a pensare che il calorico sia una materia reale: basta [...] pensare che esso sia una qualsiasi causa repulsiva che allontana le molecole della materia, e si può allora considerarne gli effetti in maniera astratta e matematica"* (vedi [10], pp. 5-6).

Nell'accenno a "una maniera astratta e matematica" si coglie l'influenza di Laplace. Ma certo, negli anni successivi alla memoria redatta a due mani, Lavoisier continua a presentare il calorico come un fluido materiale: di fatto, nel *Traité*, il calorico occupa il secondo posto nell'elenco degli elementi noti (*Tableau des substances simples*) riprodotto in fig. 3. Si tratta di un "fluido elastico", nel senso che le "molecole del calorico", respingendosi tra loro, resisterebbero a forze che tendessero a comprimerlo. Esse invece possono combinarsi chimicamente con le molecole materiali, così che si può parlare di un "calorico legato", che diventa parte costituente della "sostanza e della solidità" dei corpi e di un "calorico libero", non impegnato in alcuna combinazione, il solo rilevato dal termometro e responsabile della sensazione di caldo.

Nella memoria congiunta del 1783 [11] (inserita nella raccolta dei *Mémoires de l'Académie* del 1780, edita nel 1784), la posizione dei due autori risultava invece equidistante dalle due ipotesi: la prima che considera la "natura del calore" (qui la dizione "calorico" non era ancora stata introdotta) come quella di un fluido sottile che penetra nei corpi; la seconda che considera il calore come "*il risultato dei movimenti impercettibili delle molecole della materia*". Gli spazi vuoti tra queste ultime infatti permettono loro di muoversi in tutti i sensi, e se la loro continua agitazione aumenta oltre un certo punto, può giungere a far "*decomporre*" i corpi. Il calore quindi non sarebbe altro che la forza viva (ovvero "*la somma dei prodotti della massa di ogni molecola per il quadrato della sua velocità*"), e come tale soggetto al "principio di conservazione delle forze vive" enunciato da Leibniz.

192 DES SUBSTANCES SIMPLES.  
TABLEAU DES SUBSTANCES SIMPLES.

	Noms nouveaux.	Noms anciens correspondans.
<i>Substances simples qui appartiennent aux trois règnes &amp; qu'on peut regarder comme les élémens des corps.</i>	Lumière.....	Lumière. Chaleur. Principe de la chaleur.
	Calorique.....	Fluide igné. Feu. Matière du feu & de la chaleur.
	Oxygène.....	Air déphlogistiqué. Air empirical. Air vital. Bâse de l'air vital.
	Azote.....	Gaz phlogistiqué. Mofete. Bâse de la mofete.
	Hydrogène.....	Gaz inflammable. Bâse du gaz inflammable.
	<i>Substances simples non métalliques oxidables &amp; acidifiables.</i>	Soufre.....
Phosphore.....		Phosphore.
Carbone.....		Charbon pur.
Radical muriatique.		Inconnu.
Radical fluorique.		Inconnu.
Radical boracique..		Inconnu.
Antimoine.....		Antimoine.
Argent.....		Argent.
Arsenic.....		Arsenic.
Bismuth.....		Bismuth.
<i>Substances simples métalliques oxidables &amp; acidifiables.</i>	Cobalt.....	Cobalt.
	Cuivre.....	Cuivre.
	Etain.....	Etain.
	Fer.....	Fer.
	Manganèse.....	Manganèse.
	Mercuré.....	Mercuré.
	Molybdène.....	Molybdènes
	Nickel.....	Nickel.
	Or.....	Or.
	Platine.....	Platine.
<i>Substances simples salifiables terreuses.</i>	Plomb.....	Plomb.
	Tungstène.....	Tungstène.
	Zinc.....	Zinc.
	Chaux.....	Terre calcaire, chaux.
	Magnésie.....	Magnésie, bâse du sel d'Epson.
	Baryte.....	Barote, terre pesante.
	Alumine.....	Argile, terre de Falun, bâse de Falun.
	Silice.....	Terre siliceuse, terre vitrifiable.

Fig. 3. – Tabella degli elementi noti, inserita da Lavoisier nel suo *Traité Élémentaire de Chimie* (vedi [10], pag. 192).

Secondo entrambe le ipotesi, dunque, il calore si conserva, come suggerito dal fatto che il calore latente assorbito (o ceduto) in una transizione di fase viene integralmente restituito (o riassorbito) nel processo inverso. Tra le due ipotesi gli autori dichiarano di non scegliere: la seconda spiegherebbe meglio fenomeni quali la produzione di calore per attrito, ma altri fenomeni si spiegano meglio con la prima. Con probabile riferimento alle teorie ibride alla Boerhaave, si arriva ad affermare che “*forse sono vere entrambe al medesimo tempo*” (vedi [11], pag. 287), e che comunque:

“[...] si potrà far rientrare la prima nella seconda cambiando i nomi di calore libero, calore combinato, calore rilasciato, in quelli di forza viva, perdita di forza viva e aumento di forza viva” (vedi [11], pag. 288).

Laplace continuò ad elaborare sulla natura del calore anche dopo l'esecuzione capitale

di Lavoisier (maggio 1794), operando uno spostamento da quella che era stata la chimica del calorico verso una fisica del calorico, di stampo newtoniano. Nella sua concezione il calorico è un fluido discreto, composto da particelle tra le quali si esercita una forza repulsiva, funzione rapidamente decrescente della distanza. In diversi lavori pubblicati nei primi decenni del 1800, e riassunti nel quinto e ultimo volume della sua opera fondamentale *Traité de mécanique céleste* [12] del 1825, egli attribuisce lo scambio di calorico tra corpi che si trovino a diversa temperatura ad una forma di irraggiamento, ed ipotizza per il calorico stesso tre diverse condizioni: il calorico libero “spaziale”, che occupa gli spazi intermolecolari, il calorico libero che —pur essendo associato alle molecole— mantiene la sua forza repulsiva, ed il calorico legato o latente, non rivelato dal termometro. Tra le molecole materiali a distanza microscopica si eserciterebbe una forza centrale repulsiva di intensità proporzionale al prodotto delle quantità di calore libero ad esse associato, ottenendo così un’espressione del tipo della gravitazione newtoniana, in cui però la dipendenza dalla distanza non viene esplicitata. Su queste basi Laplace sviluppa una elaborata teoria dello stato gassoso, in cui la pressione esercitata sulle pareti viene attribuita all’azione repulsiva delle molecole del calorico.

In realtà, nonostante la sua aspirazione a matematizzarla, la fisica del calorico di Laplace rimane essenzialmente qualitativa. In particolare vengono riconosciute le variazioni di temperatura a seguito di espansione o compressione adiabatica di un gas, ma non ne viene descritta la forma effettiva. Le relazioni tra pressione, volume e temperatura per i gas rarefatti, elaborate quasi un secolo prima da Daniel Bernoulli [9] in base a un modello cinetico, erano rimaste lettera morta.

## 7. Benjamin Thompson, conte di Rumford (1753-1814)

Gli ultimi anni del secolo vedono un vero e proprio attacco alla teoria del calorico ed al suo massimo esponente, Pierre Simon de Laplace, sferrato da Benjamin Thompson, figura anomala di scienziato autodidatta: avventuriero, spia, inventore, ma anche ricercatore accanito, dotato di notevoli capacità sperimentali.

Nel ruolo di aiutante militare del grande elettore di Baviera, Benjamin Thompson (fig. 4) aveva avuto modo di occuparsi di problemi pratici: dall’introduzione della cucina economica all’elaborazione di una zuppa energetica e poco costosa per il rancio dei soldati. L’osservazione casuale di movimenti convettivi in un liquido riscaldato in modo disomogeneo gli suggerì che per isolare termicamente un corpo fossero da evitare correnti di questo tipo, e che quindi per le divise dei soldati fosse opportuno utilizzare tessuti che non lasciavano circolare l’aria. Nominato conte del Sacro Romano Impero nel 1792, scelse il nome di Rumford, con cui era nota in passato la cittadina di Concord nel Massachusetts, non lontana dal suo luogo di nascita.

Tra i suoi compiti militari al servizio dell’elettore di Baviera c’era anche quello di sovrintendere all’alesatura dei cannoni. Il cilindro di ottone da cui si ricavava il fusto del cannone veniva lavorato con un alesatoio, azionato da una coppia di cavalli

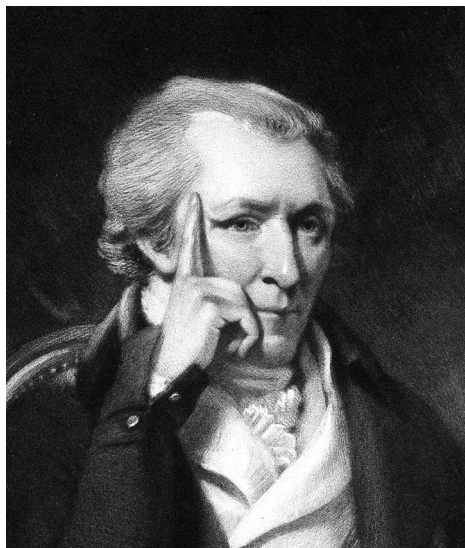


Fig. 4. – Benjamin Thompson, conte di Rumford.

(fig. 5). Nel corso dell'alesatura il fusto del cannone si arroventava e ne venivano espulsi trucioli caldissimi. Rumford osservò che la produzione di calore continuava fintanto che durava l'azione meccanica, e non si esauriva come sarebbe stato da attendersi se il calorico contenuto nel metallo ne fosse stato "spremuta via" dall'attrito (come l'acqua da una spugna, sostenevano i caloristici). L'ipotesi caloristica —almeno nella versione di Irvine— inoltre prevedeva una diminuzione della capacità termica del metallo sottoposto ad alesatura. Intenzionato a smontare questo tipo di spiegazione, Rumford puntò allora sulla misura del calore specifico dei trucioli, che risultò identico a quello del metallo non alesato. La conclusione tratta da Rumford, e pubblicata nel 1798 sulle *Philosophical Transactions* della Royal Society [13] è semplice e chiara: il calore non può essere una sostanza materiale, ma è MOTO (maiuscole di Thompson).

Riguardo alla natura di questo moto, nella conclusione del lavoro Thompson prudentemente dichiara di non essere in grado di fare congetture. Dal suo lavoro sulla convezione di cui parleremo tra poco, tuttavia sappiamo come egli fosse propenso a seguire la visione di Boerhaave, che attribuiva i fenomeni legati al calore al moto vibrazionale delle particelle costituenti la materia,

L'attacco di Rumford ai caloristici continua l'anno seguente con la pubblicazione [14] dei risultati di una serie di misure di precisione che dimostrano l'assenza di peso dell'ipotetico fluido calorico. Pur largamente diffusi <sup>(7)</sup>, i due lavori citati non furono considerati, al tempo, come la definitiva confutazione dell'esistenza del calorico che l'autore riteneva di aver raggiunto. Come abbiamo visto, non esisteva un'unica

<sup>(7)</sup> Oltre alla pubblicazione sulle *Philosophical Transactions of the Royal Society*, il lavoro del 1798 fu tradotto in francese e in tedesco, quello del 1799 in francese.

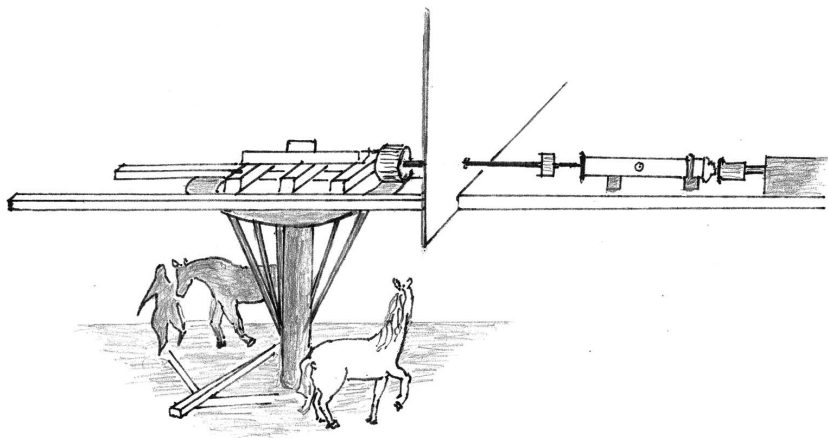


Fig. 5. – Dispositivo per l'alesatura dei cannoni.

teoria del calorico, ma diverse teorie, ciascuna abbastanza elastica da poter far posto a nuovi risultati. L'argomento dell'inesauribilità era facile da confutare: gli esperimenti erano pur sempre di durata limitata, e la quantità di calorico contenuta nel metallo poteva essere molto grande. Il fatto che l'attrito producesse calore senza modificare la capacità termica del metallo portava evidenza contro la visione di Irvine, ma non inficiava altri modelli. Infine, come abbiamo visto, l'assenza di peso accomunava il calorico ad altri "fluidi" di cui si faceva all'epoca un gran parlare, primo fra tutti il "fluido elettrico".

## 8. La trasmissione del calore: convezione, irraggiamento, conduzione

Anche se il termine "convezione" fu coniato più tardi, il primo a descrivere fenomeni di questo tipo fu, come abbiamo visto, Rumford, che aveva evidenziato sperimentalmente come nei liquidi potesse avvenire un passaggio di calore dovuto allo spostamento di molecole.

Poiché riteneva, seguendo Boerhaave, che la conduzione fosse dovuta al trasferimento di un moto vibratorio da una molecola all'altra, egli considerava che nei fluidi, a causa della mobilità delle molecole, tali moti oscillatori non potessero mantenersi. Dunque nei liquidi e nei gas non poteva aversi conduzione, ma esclusivamente convezione. Ciò sollevò polemiche con i caloristici per i quali il calorico libero poteva passare da una molecola all'altra nei fluidi come nei solidi. L'argomento era quindi discriminante, e diede luogo ad aspre diatribe sui risultati sperimentali, che alla fine mostrarono l'esistenza nei liquidi di una conduzione molto lenta. Rumford, che non poteva ammettere questa possibilità, pena il riconoscimento dell'esistenza del fluido calorico, sostenne allora che il piccolo effetto osservato nei liquidi fosse in realtà dovuto a irraggiamento.

Il calore radiante era stato oggetto di studi da parte di Marc-Auguste Pictet (1752-1825) e di Pierre Prévost (1751-1839) [15], che avevano dimostrato come il calore si propagasse dal fuoco di uno specchio concavo al fuoco di un altro specchio concavo, posto alla distanza di diversi metri. Sorprendentemente, se si poneva del ghiaccio nel fuoco di uno dei due specchi, un termometro posto nel fuoco dell'altro mostrava una sensibile diminuzione di temperatura. Di qui l'ipotesi sostenuta da Prévost che il moto caotico, in tutte le direzioni, delle particelle di calorico emesse e ricevute da corpi a temperature diverse portasse al raggiungimento di un equilibrio termico, non statico ma dinamico.

Rumford, rifacendosi alla concezione ondulatoria espressa intorno al 1801 da Thomas Young (1773-1829) <sup>(8)</sup>, concepiva invece il calore radiante come propagazione di onde in un etere onnipervasivo. Seguendo questa impostazione, in un suo saggio del 1804 [16] egli spiegava la "riflessione del freddo" sostenendo che i "raggi frigorifici", che dal ghiaccio dopo doppia riflessione, raggiungevano il termometro, dovevano avere una frequenza più bassa di quelli calorifici, emessi dai corpi a più alta temperatura, e sosteneva l'assoluta inadeguatezza delle spiegazioni caloriciste del fenomeno. Infatti, se il calore radiante è un'ondulazione, come può il calore presente in un corpo essere una sostanza? Occorre dire che questa tesi di Thompson ebbe scarso successo, mentre l'interessante concezione dell'equilibrio dinamico di Prévost fu accolta favorevolmente, in particolare da Gay-Lussac.

La conduzione del calore nei solidi non creava simili problemi di interpretazione, prestandosi facilmente a spiegazioni qualitative sia nell'ambito dei modelli caloricisti, sia nei modelli che si rifacevano al moto vibratorio delle molecole materiali. Tant'è che nella sua opera fondamentale, *Théorie analytique de la chaleur* [17], Jean Baptiste Joseph Fourier (1768-1830), riesce a descrivere matematicamente la distribuzione di temperature in un corpo di data forma, in funzione del tempo, (data la distribuzione iniziale), pur astraendo da qualsiasi ipotesi sulla natura del calore:

*"Circa la natura del calore non si possono formulare che ipotesi incerte, ma la conoscenza delle leggi matematiche cui ubbidiscono i suoi effetti è indipendente da ogni ipotesi"* (vedi [17], pag. 18)

Esula dagli scopi della presente trattazione sottolineare l'importanza metodologica di questo testo, ma vale la pena di ricordare come l'impostazione di Fourier abbia suscitato la reazione dei laplaciani e di Laplace stesso, che riconducevano tutti i fenomeni termici ai principi della meccanica newtoniana. Ma la direzionalità temporale dei processi di propagazione del calore violava in modo evidente la simmetria rispetto al tempo che era implicita in questa impostazione:

*"Qualunque sia la portata delle teorie meccaniche, esse non si possono applicare agli effetti del calore. Questi infatti costituiscono un ordine particolare di fenomeni, che non possono essere spiegati mediante i principi del moto e dell'equilibrio"* (vedi [17], pp. ii-iii)

<sup>(8)</sup> Anche se generalmente critico del newtonianesimo imperante, Young, basandosi proprio sull'ottica di Newton, suggeriva che la luce differisse dal calore solo "per la frequenza delle vibrazioni".

Merito di Fourier è dunque l'aver chiaramente affermato, fin dagli anni '20 del 1800, l'autonomia della scienza dei fenomeni termici dalla meccanica, ed il ruolo unificante dell'approccio matematico.

## 9. Interconversione tra calore e lavoro

A partire dagli anni '80 del 1700, la Boulton & Watt Co. fu in grado di produrre macchine a vapore efficienti sia per l'estrazione dell'acqua dalle miniere, sia per azionare i telai meccanici. Queste realizzazioni, foriere di grandi cambiamenti economici e sociali, non furono tuttavia accompagnate —né tantomeno guidate— da un'elaborazione teorica riguardo ai principi del loro funzionamento (Watt riteneva che il calore, combinandosi chimicamente col vapore, gli conferisse “elasticità”). È dalla constatazione della superiorità tecnologica dell'Inghilterra e dalla mancanza di un'adeguata teoria riguardo alla “potenza motrice del calore” che parte Sadi Carnot nelle sue *Réflexions* del 1824 [18].

Ancora legato all'idea della conservazione del calorico (idea che da manoscritti postumi egli sembra mettere in dubbio in anni successivi) Carnot attribuisce, com'è noto, la produzione di lavoro meccanico alla “caduta” di temperatura del calore prelevato dalla sorgente calda e restituito integralmente alla sorgente a temperatura più bassa, in analogia con quanto avviene in una macchina idraulica.

La trasformazione di lavoro meccanico in calore per attrito era stata utilizzata da Rumford [13] nei suoi attacchi ai caloristici. Egli arrivò a immergere in acqua l'intero apparato di alesatura e a misurare il tempo necessario a che questa raggiungesse la temperatura di ebollizione. Divertito dalle espressioni di meraviglia degli astanti, raccomandava però di non usare questo sistema per far bollire l'acqua: era più conveniente scaldarla bruciando la biada con cui venivano alimentati i cavalli che azionavano l'apparato <sup>(9)</sup>. Non disponeva infatti di altro termine di paragone per stimare il lavoro dissipato durante l'azione del trapano. Passarono quasi cinquant'anni prima che la trasformazione di lavoro meccanico in calore fosse portata a livello quantitativo da James Prescott Joule (1818-1889) con la sua semplice e geniale idea di azionare il suo mulinello tramite l'abbassamento di pesi noti, collegati all'asse di rotazione mediante un gioco di carrucole, e di determinare così l'equivalente meccanico della caloria. (Notiamo che l'equivalenza tra azione meccanica e calore prodotto era accettata anche dai caloristici, che ritenevano che il moto vorticoso liberasse il calorico legato alle molecole d'acqua.)

Del 1847 è la conferenza tenuta da Joule presso la Royal Academy, al termine della quale il giovane William Thomson (futuro Lord Kelvin) pose la domanda cruciale: come conciliare l'equivalenza tra calore e lavoro con l'idea della conservazione del

<sup>(9)</sup> Parrebbe quasi che nel così dire, sia pur scherzosamente, Rumford precorresse l'intuizione di Robert von Meyer, il quale include il metabolismo animale e vegetale tra i processi implicati nella conservazione dell'energia.

calore nella macchina ideale di Carnot? E se si stabilisse un contatto termico diretto tra le due sorgenti non si avrebbe lo stesso passaggio di calore in assenza di qualsiasi effetto meccanico?

In realtà, la prima osservazione che permette di rispondere al paradosso evidenziato da William Thomson era già presente in un lavoro [19] pubblicato nel 1845 dal medico tedesco Julius Robert von Meyer (1814-1878) i cui lavori, poco noti anche in Germania, vennero ripubblicati in forma più organica solo nel 1851.

Meyer aveva osservato che una locomotiva a vapore libera nell'ambiente più calore quando è ferma che non quando si muove, e aveva attribuito il lavoro meccanico prodotto a quella frazione di calore che non veniva restituita all'ambiente dalla locomotiva in corsa:

*“i carboni che bruciano sotto la caldaia liberano meno calore quando la macchina lavora che quando sta ferma. Il calore liberato si disperde nell'ambiente e va perduto per fini meccanici”* (vedi [19], pag. 25)

Sono questi gli anni in cui, ad opera di Meyer, Helmholtz e Kelvin si va precisando l'idea stessa di energia, come quantità astratta definita dalla proprietà di conservazione [20]. È solo allora che la teoria del calorico cade nel dimenticatoio: non sconfitta dagli esperimenti di Rumford né dal mulinello di Joule, ma “spodestata” dall'emergere di un nuovo paradigma basato sul concetto unificante di energia.

## 10. Il cambio di paradigma

Nel percorso storico che abbiamo seguito abbiamo assistito ad un intersecarsi di proposte sulla reale natura del calore. Abbiamo evidenziato come i modelli di volta in volta avanzati potessero essere adattati, con ipotesi *ad hoc*, a dar ragione di nuovi risultati senza rinunciare all'idea base: quella della conservazione del calore, sia che esso fosse visto come un fluido sia che fosse equiparato a “forza viva”.

Quello che accade nella prima metà del 1800 è da un lato un abbandono delle concezioni ontologiche, dall'altro il riconoscimento (esplicitato già da Fourier [17]) della non riducibilità dei fenomeni termici ai principi della meccanica. È solo a partire dalla metà del secolo —con l'emergere delle contraddizioni cui conduce l'idea che il calore si conservi, in particolare quando la si applichi allo studio delle macchine termiche— che il termine stesso di calorico, ormai svuotato di senso, sparisce dall'uso.

Tracce della terminologia del vecchio modello tuttavia persistono: ne è un esempio la formulazione del primo principio data da Rudolph Clausius (1822-1888) proprio nel suo *Die Mechanische Wärmetheorie* [21], dove per indicare un trasferimento di calore da un corpo più freddo a uno più caldo (negato se unico risultato) viene usato il termine “passaggio” (*Übergang* nell'originale), termine che suggerisce l'idea di un movimento coordinato d'insieme, come quello di un plotone di soldati che “passi” su un ponte o come lo scorrere di un fluido. E nessuno di noi protesta quando sente dire che il calore “fluisce” da un corpo ad un altro, o da una sorgente al cilindro munito di pistone. È che il modello di un fluido —semplice da visualizzare— ha

un suo campo di validità: seguendo il dichiarato agnosticismo di Fourier, possiamo considerarlo perfettamente adeguato ad una trattazione matematica di trasferimenti di calore non implicanti altre forme di energia.

## Bibliografia

- [1] KUHN TH. S., *The Structure of Scientific Revolutions* (Univ. Chicago, Chicago) 1962.
- [2] LUCREZIO CARO, *De Rerum Natura*, Libro I°, versi 300-304.
- [3] GALILEI G., *Il Saggiatore* (Mascardi, Roma) 1623,  
<https://books.google.it/books?id=RLgONLPePyMC>
- [4] BACON F., “Novum Organon”, in *The Works of Francis Bacon*, edited by SPEDDING J., ELLIS R. L. e HEATH D. D. (Houghton & Co., New York) 1869, Part II. pp. 59-346 (*On Heat*, pp. 179-218), <https://books.google.it/books?id=4Wq0BUsdKQQC>
- [5] NEWTON I., *Opticks*, IV ediz. (Innis, London) 1730, pp. 314, 324,  
<https://books.google.it/books?id=GnAFAAAAQAAJ>
- [6] CUMMING SIMPSON A. D., *J. Black: A Commemorative Symposium* (Royal Scottish Museum, Edinburgh) 1982, p. 16, <https://books.google.it/books?id=BtfaAAAAMAAJ>
- [7] IRVINE W. e IRVINE W., *Essays, chiefly on Chemical Subjects* (Mawman, London) 1805.
- [8] DALTON J., *A New System of Chemical Philosophy*, Part I (Bickerstaff, London) 1808, a fronte di pag. 216, <https://books.google.it/books?id=7je4AAAAIAAJ>
- [9] BERNOULLI D., *Hydrodynamica, sive de viribus et motibus fluidorum commentarii* (Deckeri, Basilea) 1738, <https://books.google.it/books?id=Pm3BTRKVF-4C&>
- [10] LAVOISIER A-L, *Traité élémentaire de chimie*, II ed., Vol I° (Cuchet, Paris) 1793,  
<https://books.google.it/books?id=-Kk0-8zd1voC&>
- [11] LAVOISIER A.-L. e LAPLACE P. S., “Mémoire sur la chaleur”, *Mémoires de l'Académie des Sciences*, 1780, p. 355; *id.* in *Oeuvres de Lavoisier, Vol. II, Mémoires de Chimie et de Physique* (Imprimerie Impériale, Paris) 1862, pp. 283-333,  
<https://books.google.it/books?id=W8t1PvyWcdMC>
- [12] LAPLACE P. S., *Mécanique celeste*, Vol. V (Bachelier, Paris) 1825, pp. 90-93,  
<https://books.google.it/books?id=7MsBqOkKIAwC>
- [13] THOMPSON B. (conte di Rumford), “An inquiry concerning the source of heat which is excited by friction”, *Philos. Trans.*, **88**, part I (1798) 80, <http://spiff.rit.edu/classes/phys314/refs/dbhs.wvUSD.k12.ca.us/Chem-History/Rumford-1798.html>
- [14] THOMPSON B. (conte di Rumford), “An inquiry concerning the weight ascribed to heat”, *Philos. Trans.*, **89**, part II (1799) 179,  
<https://zenodo.org/record/2135076#.YBmbGuhKiyI>
- [15] PRÉVOST P., “Quelques remarques sur la chaleur, et sur l'action des corps qui l'interceptent”, *Philos. Trans.*, **92**, 1802.
- [16] THOMPSON B. (conte di Rumford), “An Inquiry Concerning the Nature of Heat and the Mode of its Communication”, *Philos. Trans.*, **94**, (1804) 77; *id.* in *Collected Works of Count Rumford* (Harvard Press, Cambridge USA) 1970, pp. 23-130,  
<https://books.google.it/books?id=8i41AQAAIAAJ>
- [17] FOURIER J. B., *Théorie analytique de la chaleur* (Firmin Didot, Paris) 1828,  
<https://books.google.it/books?id=TDQJAAAAIAAJ>
- [18] CARNOT S., *Réflexions sur la puissance motrice du feu* (Bachelier, Paris) 1824; *Reflexions on the Motive Power of Fire*, edited by FOX R. (Manchester University Press, Manchester) 1986,  
[https://fr.wikisource.org/wiki/R%C3%A9flexions\\_sur\\_la\\_puissance\\_motrice\\_du\\_feu](https://fr.wikisource.org/wiki/R%C3%A9flexions_sur_la_puissance_motrice_du_feu)
- [19] VON MEYER R., *Die organische Bewegung in ihrem Zusammenhang mit dem Stoffwechsel* (1845) ristampato in *Die Mechanik der Wärme: gesammelte Schriften* (Cotta'schen Buchhandlung, Stuttgart) 1867, pp. 13-126, <http://books.google.it/books?id=Y4YEr8ci.oIC>
- [20] FEYNMAN R. P., LEIGHTON R. B. e SANDS M., *The Feynman Lectures on Physics* (Addison-Wesley Publ. Co., Reading, Ma.) 1965.
- [21] CLAUZIUS R., *Die Mechanische Wärmetheorie* (Vieweg und Sohn, Braunschweig) 1887,  
<https://books.google.it/books?id=c0p0AAAAIAAJ>