



www.gdsdolomiti.org
info.gdsdolomiti@gmail.com

UN FANTASMA, UN DIAVOLETTO E I FRIGORIFERI. IL FASCINO DELLA TERMODINAMICA

Note integrative al seminario

Autore: Dr. Fabiano Nart

Dolomiti in Scienza 2020

Nota dell'autore

Questo testo rappresenta una nota integrativa al seminario "Un fantasma, un diavoletto e i frigoriferi. Il fascino della termodinamica", tenuto in occasione della manifestazione di divulgazione scientifica organizzata dal GDS Dolomiti "E. Fermi", *Dolomiti in Scienza*, il 01 Febbraio 2020.

Dr. Fabiano Nart

Dott. Fabiano Nart, nato a Belluno nel 1981, sposato e padre della splendida Ellen, fondatore e presidente del GDS dal 2006 al 2018, ne è ora consigliere. Si è laureato in Chimica e successivamente in Fisica ed Astrofisica presso l'Università degli Studi di Ferrara, sta ora portando a termine il corso MBA presso la Johannes Kepler Universität di Linz (Austria). Iscritto all'Ordine dei Chimici e dei Fisici, dopo aver lavorato in collaborazione con centri di ricerca austriaci nel campo dei trattamenti superficiali, è ora responsabile qualità e responsabile ingegneria di processo presso lo stabilimento italiano di un'importante multinazionale chimica svedese. Sempre per quest'azienda ha anche rivestito il ruolo di responsabile ricerca e sviluppo per la costruzione ed avvio del nuovo impianto produttivo in Cina, trascorrendo in questo Paese dei lunghi periodi. Ha all'attivo numerose conferenze di divulgazione scientifica, ha collaborato con Radio Belluno ed è il curatore dei laboratori di chimica che tiene sia in lingua italiana che in lingua tedesca. Coautore del libro "29 giugno 1873-quindi seguì una scossa ed un tremolio", si è occupato della traduzione dal tedesco all'italiano dell'opera originale del geologo Alexander Bittner. Grande appassionato di ultratrail, di ciclismo, dello sci di fondo e dello skiroll, nel tempo libero si dedica anche all'alpinismo in Dolomiti e sulle Alpi e alla costante ricerca scientifica, in particolare di minerali. È stato correlatore di una tesi di laurea presso l'Università degli Studi di Venezia, con tema l'analisi isotopica dei minerali di piombo del Bellunese, Trentino ed Alto Adige.

Indice

| | | |
|-----------|--|-----------|
| I | Introduzione | 1 |
| 1 | Per iniziare | 2 |
| 1.1 | La termodinamica | 2 |
| 1.2 | Concetti base | 3 |
| II | I principi della termodinamica | 4 |
| 2 | Il principio zero | 5 |
| 2.1 | Principio zero | 5 |
| 2.1.1 | L'equilibrio termico | 5 |
| 3 | Primo principio | 7 |
| 3.1 | L'esperimento di Joule | 7 |
| 3.2 | Il calore | 8 |
| 3.2.1 | Lavoro e calore | 8 |
| 4 | Secondo principio | 9 |
| 4.1 | I processi spontanei | 9 |
| 4.2 | Enunciato di Clausius | 9 |
| 4.3 | Enunciato di Kelvin | 10 |
| 4.4 | L'entropia | 10 |
| 5 | Terzo principio | 13 |
| 5.1 | La legge di Gay-Lussac | 13 |
| 5.2 | Teorema del calore di Nernst | 13 |

| | | |
|------------|--|-----------|
| III | Aspetti pratici e curiosità | 15 |
| 6 | Lo zero assoluto | 16 |
| 7 | Il rendimento delle macchine | 17 |
| 7.1 | Un esempio pratico | 17 |
| 8 | Il fantasma di Berthelot | 19 |
| 9 | Il diavoletto di Maxwell | 20 |
| 10 | I frigoriferi | 21 |
| 11 | La vita | 22 |
| 12 | Il tempo | 23 |
| IV | Bibliografia e indice analitico | I |
| | Bibliografia | III |

Parte I
Introduzione

Capitolo 1

Per iniziare

1.1 La termodinamica

La termodinamica è una disciplina che sta a cavallo tra la chimica e la fisica e non è una materia semplice, anzi, a volte sfiora la filosofia nei suoi ragionamenti. La parola stessa "termodinamica" sembra indicare qualcosa di ostico, eppure tutti noi, ogni giorno, senza distinzione alcuna di preparazione culturale parliamo di termodinamica. Il punto è che non lo sappiamo! Ad esempio può capitare ad una cena che si inizi a parlare di energia, un tema oggi molto diffuso, magari qualcuno si spinge un po' più in là ed accenna al calore. Verso fine cena, magari con in corpo qualche bicchiere di buon vino, capita che qualcuno si spinga oltre e parli dell'entropia... Non solo parliamo di termodinamica ma l'applichiamo tutti i giorni, ad esempio quando accendiamo la nostra macchina, oppure quando pensiamo o mangiamo. Ma facciamo un esempio semplice: immaginiamo di essere rimasti chiusi fuori d'inverno e di non avere i guanti a disposizione; se non vogliamo fare la fine di Jack Nicholson in *Shining*, inizieremo a sfregarci le mani, questo atto corrisponde ad un lavoro che i nostri muscoli fanno grazie al consumo di energia, e questo lavoro si trasforma in calore. Energia, lavoro e calore sono le tre pietre miliari della termodinamica. Nello specifico la termodinamica si sviluppa attorno al concetto di calore, la parola stessa difatti vuol dire "movimento del calore"; col tempo poi ha incluso necessariamente i concetti di energia e lavoro con i quali forma un tutt'uno.

La disciplina della termodinamica nasce con la rivoluzione industriale e con le macchine a vapore. Siamo nel 1824 quando il francese Sadi Carnot inizia ad appassionarsi delle macchine a vapore che stanno per cambiare il mondo e pubblica un trattato dal titolo "Riflessione sulla potenza motrice del fuoco". Il

padre di Sadi, Lazare Carnot era amico di Robespierre ed insieme a lui dichiara il voto fatale per la messa a morte di Luigi XVI, il 16 gennaio 1793.

1.2 Concetti base

Per iniziare la chiacchierata sulla termodinamica dobbiamo chiarire un concetto fondamentale, quello di universo. L'universo, ovvero tutto ciò che ci circonda, è diviso in due parti: il sistema e l'ambiente. Per sistema si intende quella porzione, generalmente molto limitata, di universo interessata all'osservazione sperimentale; per ambiente si intende tutto ciò che si trova fuori dal sistema. Quindi sistema ed ambiente si sommano per dare l'universo. Il sistema può essere aperto, chiuso o isolato. Per chiarire questa distinzione facciamo un esempio quotidiano: un bicchiere di acqua rappresenta un sistema aperto, perché posso aggiungere o togliere acqua, posso riscaldarla o raffreddarla; una bottiglia di acqua chiusa rappresenta invece un sistema chiuso, perché non posso ne aggiungere ne togliere acqua, ma posso ancora riscaldarla o raffreddarla; un thermos invece (con l'idealizzazione che la sua capacità isolante duri in eterno) rappresenta un sistema chiuso, perché a differenza della bottiglia chiusa non può avvenire nessun scambio termico con l'ambiente circostante.

Parte II

I principi della termodinamica

Capitolo 2

Il principio zero

La termodinamica poggia su quattro leggi fondamentali, dette principi. Come capiremo questi principi, alcuni di più, altri di meno, si sono sviluppati in maniera empirica dalle semplici osservazioni sulla natura dei processi e per la maggior parte sono stati introdotti, oppure hanno avuto un primo importante sviluppo, a metà '800 con l'avvento delle macchine a vapore. Questi principi sono tanto semplici quanto potenti.

2.1 Principio zero

Il primo principio che incontriamo si chiama principio zero, così denominato solo perché, pur arrivando dopo gli altri tre, ne è alla base. Immaginiamo di avere due sistemi A e B, A più freddo e B più caldo; se vengono messi a contatto tra di loro andranno in uno stato denominato equilibrio termico, al tatto ci daranno la stessa sensazione. Oppure, detto diversamente, consideriamo il sistema A essere in equilibrio col sistema B ed il sistema B esserlo col sistema C, allora ne deduciamo che anche il sistema A è in equilibrio termico col sistema B. Questo è l'enunciato formale del principio zero della termodinamica.

2.1.1 L'equilibrio termico

Parlando del principio zero della termodinamica abbiamo usato il termine equilibrio termico. A prescindere dai sistemi che consideriamo, esiste una grandezza termodinamica che ci indica se due sistemi sono in equilibrio termodinamico. Questa grandezza è la temperatura, abbiamo quindi definito una grandezza che

conosciamo bene derivandola dal principio zero. La temperatura si misura in vari modi. Nei paesi europei si usa la scala Celsius, costruita in base a due punti di riferimento: all'acqua solida (sotto forma di ghiaccio) si assegna il valore di 0°C , mentre allo stato di aeriforme (vapore) si assegna il valore di 100°C , quindi il range viene diviso in 100 parti uguali. Nei paesi anglosassoni, in particolare in America, è usata la scala Fahrenheit che venne così definita: alla miscela acqua/sale al punto di congelamento si assegna 0F mentre alla temperatura basale del corpo umano (nello specifico quello di Fahrenheit) si assegna il valore di 96F . Si capisce che la scala Fahrenheit è molto imprecisa e lo stesso ideatore decise poi di considerare come secondo punto di riferimento la temperatura di ebollizione dell'acqua, al quale corrispondono 212F . Sulla scala Fahrenheit gli 0°C corrisponde a 32F e i 100°C a 212F . Se la scala Fahrenheit è definita in modo molto impreciso, perché il sangue può avere temperature variabili, la scala Celsius ha il difetto che le due temperature di riferimento dipendono dalla pressione alla quale si fa la misura. Per questo è stata introdotta la scala cosiddetta termodinamica assoluta delle temperature, detta Kelvin dal suo ideatore, lo scienziato Thompson detto Lord Kelvin. Viene posto lo zero alla temperatura più bassa e che rappresenta il limite inferiore e si assegnano gli 0°C non all'acqua allo stato solido, ma al suo punto triplo, dove coesistono le sue tre fasi (solido, liquido, aeriforme). 0K corrisponde quindi a $-273,15^{\circ}\text{C}$, mentre lo 0 comune (Celsius) corrisponde a $273,15\text{K}$, in quanto il punto triplo alla condizione di 1atm si trova a $+0,015^{\circ}\text{C}$. La conversione tra Kelvin e Celsius è semplice ed avviene tramite un fattore che vale $273,15$, mentre la conversione con la scala Fahrenheit richiede un calcolo più complicato.

Capitolo 3

Primo principio

Introduciamo ora il primo principio della termodinamica e lo facciamo attraverso l'esperimento di Joule del 1845, dal suo inventore James Prescott Joule.

3.1 L'esperimento di Joule

Nel 1845 Joule inventò uno strumento costituito da un recipiente adiabatico, quindi isolante in maniera che non potesse scambiare calore con l'ambiente e che al suo interno conteneva un mulinello. Il mulinello era collegato con delle funi ad una serie di carrucole e pesi verso l'esterno. Joule misurò con un termometro l'aumento interno dell'acqua contenuta nel recipiente e causato dalla caduta dei pesi che azionavano il mulinello. Fatti salvi gli errori sperimentali e trascurata la dissipazione dell'energia causa attriti delle funi, Joule trovò che la stessa quantità di lavoro eseguita produceva lo stesso aumento di temperatura. Fece poi un passo in più, sostituendo il sistema di carrucole e gravi con dei motori elettrici e fece in modo che questi producessero la stessa quantità di lavoro; misurò ancora lo stesso aumento di temperatura dell'acqua. Questa evidenza lo portò ad enunciare il primo principio della termodinamica: una stessa quantità di lavoro, indipendentemente dal modo in cui viene compiuta, produce lo stesso cambiamento dello stato del sistema (isolato). Come il principio zero introduce una grandezza termodinamica (la temperatura), lo stesso accade per il primo principio. In questo caso la grandezza connessa è l'energia interna, U , che è una funzione di stato, ovvero, indipendentemente dal percorso compiuto, la variazione di energia interna di un sistema isolato dipende solo dai suoi stati iniziale e finale.

3.2 Il calore

Rimaniamo sull'esperimento di Joule condotto in condizioni adiabatiche; si è provato che il lavoro prodotto si è convertito tutto in calore (aumento temperatura acqua) e quindi esiste una corrispondenza tra il lavoro eseguito in condizioni adiabatiche (di isolamento) ed il calore trasferito. Immaginiamo ora di ripetere l'esperimento togliendo l'isolamento, quindi in condizioni diatermiche, cosa succede? Una parte del lavoro fatto se ne va come calore disperso nell'ambiente, quindi per raggiungere la stessa temperatura dell'acqua serve più lavoro. Si evince che il lavoro richiesto sotto condizioni diatermiche per raggiungere la stessa temperatura finale è maggiore rispetto alle condizioni adiabatiche. Questo esperimento ci permette di definire il concetto di calore: il calore è trasferimento di energia per differenza di temperatura. Ma possiamo anche riscrivere il primo principio della termodinamica nel seguente modo: l'energia interna di un sistema isolato rimane costante.

3.2.1 Lavoro e calore

Abbiamo introdotto i concetti di lavoro e di calore, ora cerchiamo di darne una definizione a livello molecolare. Cosa li contraddistingue? Quando si esegue un lavoro si cambia l'energia di un sistema attraverso la sua posizione, quindi il lavoro è trasferimento di energia che sfrutta il movimento coordinato degli atomi dell'ambiente circostante. Ad esempio, se sposto un oggetto dalla sua posizione ad una posizione più alta usando un sistema di corde e carrucole, gli atomi della corda sono orientati tutti dal basso verso l'alto, ma orientano anche quelli dell'oggetto. Il lavoro è quindi energia domata. Il calore è invece energia disordinata, è trasferimento di energia che sfrutta il movimento causale degli atomi. Un oggetto caldo posto vicino ad un oggetto freddo lo riscalderà, perché i suoi atomi molto agitati sono in moto caotico e tramite urti trasferiscono la loro energia agli atomi del corpo freddo, i quali si mettono in moto in maniera disordinata (e la temperatura sale).

Capitolo 4

Secondo principio

Questa distinzione tra lavoro e calore ci avvia verso il secondo principio della termodinamica.

4.1 I processi spontanei

Introduciamo ora i processi spontanei: le foglie in autunno cadono in maniera spontanea senza nessun intervento esterno, mentre che un sasso acquisisca moto perché casualmente tutte le sue molecole si orientano verso la stessa direzione è molto improbabile, quindi questo processo non è spontaneo, può avvenire solo con intervento esterno (ad esempio una persona prende in mano il sasso e lo lancia). Un processo si definisce spontaneo, se questo avviene senza che nulla, al di fuori del sistema, intervenga a provocarlo. Attenzione, non si deve confondere la spontaneità con la velocità: il diamante si trasforma spontaneamente in grafite, ma il processo è talmente lento (richiede miliardi di anni) che per l'uomo questo minerale è immutabile. Un conto è il fattore termodinamico ed un conto quello cinetico.

4.2 Enunciato di Clausius

Sadi Carnot nel suo trattato citato in esordio descrisse il calore come una specie di fluido che produce energia "cadendo" dalle cose calde alle cose fredde, come l'acqua di una cascata produce energia cadendo dall'alto al basso. Questo trattato era pieno di idee sbagliate, tuttavia c'è un'idea chiave: le macchine a vapore funzionano perché il calore passa dal corpo caldo al corpo freddo. Questo trattato

arriva nelle mani di un austero professore prussiano dal nome Rudolf Clausius e con gli occhi spiritati, il quale coglie l'essenza delle osservazioni di Carnot e le traduce in una frase celebre: se tutto attorno nulla cambia, il calore non può passare dal corpo freddo a quello caldo. Grazie a questa osservazione, non negabile, possiamo definire il secondo principio della termodinamica secondo l'enunciato di Clausius: il calore può passare da un corpo a temperatura più bassa ad uno a temperatura più alta (processo non spontaneo), se e solo se ciò è accompagnato da qualche altro cambiamento. Ovvero ci deve essere qualche avvenimento esterno al sistema che forza il processo non spontaneo.

4.3 Enunciato di Kelvin

Come detto precedentemente la termodinamica si è sviluppata con l'introduzione delle macchine a vapore nell'800 ed uno dei motivi di studio principale era l'ottimizzazione della resa di queste macchine. Le macchine a vapore sono contraddistinte da tre componenti: il serbatoio caldo (dove si sviluppa il vapore), il dispositivo che converte il calore in lavoro (le turbine, i pistoni etc..) ed il serbatoio freddo. Tutti gli ingegneri dell'epoca lavoravano per costruire caldaie più grandi o meccanismi di conversione più grandi in ordine ad aumentare la resa. Solo Lord Kelvin intuì che invece l'attenzione doveva essere posta sul serbatoio freddo che tutti invece ritenevano ininfluenza. Studiando le macchine a vapore Lord Kelvin elaborò il suo enunciato del secondo principio della termodinamica: è impossibile realizzare processi ciclici in cui il calore fornito da una sorgente calda viene interamente convertito in lavoro. Questo perché il calore è una forma disordinata di energia, le molecole si muovono in tutte le direzioni e non è possibile "canalizzarle" tutte verso una direzione unica, quindi convertire tutto il calore in lavoro.

4.4 L'entropia

Ci troviamo di fronte a due enunciazioni di uno stesso principio, cosa molto positiva dal punto di vista pratico, ma poco elegante dal punto di vista formale. Per unificarle si deve introdurre una nuova grandezza termodinamica e per farlo immaginiamo queste due scene: una biblioteca ed una strada di New York. La biblioteca contiene persone in silenzio che studiano, quindi se uno starnuta, tutti si girano a guardarlo. Assumiamo che lo starnuto sia il calore introdotto, mentre l'ordine delle persone che si trovano li rappresenti l'agitazione del sistema, cioè la

loro temperatura. Lo stesso starnuto lungo una strada di New York lascerebbe la scena indisturbata, forse il prossimo vicino di chi starnuta potrebbe voltarsi e dirgli "salute". Per entrambi i casi calcoliamo il rapporto starnuto/agitazione, ovvero calore (somministrato o sottratto)/temperatura (alla quale avviene il processo). Il rapporto calore/temperatura si chiama entropia e corrisponde all'indicazione di come lo stato di disordine del sistema varia. Nella biblioteca l'entropia aumenta di molto perché tutti sono attenti a studiare, tutti in silenzio e nessuno si muove, quindi lo starnuto (il calore) viene introdotto in una situazione molto ordinata (bassa temperatura). Sulla strada di New York lo stesso starnuto, ovvero la stessa quantità di calore, viene emessa in una situazione già molto caotica, cioè ad alta temperatura e quindi il rapporto q/T rimane basso. Quindi per il caso di New York la variazione di entropia è minima. Siamo pronti quindi ora ad enunciare il secondo principio della termodinamica nella forma più usuale alla scienza: l'entropia dell'universo aumenta in ogni trasformazione spontanea. Esiste un'equivalenza tra l'enunciato di Clausius e quello di Kelvin, che viene appunto risolto con questa nuova formulazione che introduce l'entropia. L'equivalenza si dimostra facilmente ma non lo faremo qui di seguito.

L'entropia venne introdotta da Clausius per cercare di dare un formalismo a questo fluire spontaneo ed irreversibile del calore dal corpo caldo al corpo freddo. Scrisse un famoso articolo sugli Annali di Fisica e Chimica nel 1857. A pagina 390 si trova la formula dell'entropia. Clausius scrive i seguenti passi.

Si cercasse un nome caratteristico per questa quantità S allora si potrebbe, come fatto per la quantità U essere stata definita come il quantitativo di calore e la capacità di fare un lavoro di un corpo, definirla essere la capacità di trasformazione di un corpo.

Tedesco colto com'era continua. Siccome ritengo essere la cosa migliore quella di prendere il nome di quantità scientifiche importanti dalle lingue antiche, in modo che possano essere invariate in tutte le lingue vive, allora suggerisco di denominare S entropia del corpo, secondo la parola greca $\etaτροπη$, "trasformazione" [n.d.a. meglio ancora "rivolgimento"]. Ho intenzionalmente creato la parola entropia il più possibile simile alla parola energia, perché entrambe queste grandezze, che con queste due parole devono venir denominate, sono utilizzate secondo il loro significato fisico in successione, che una data affinità nella denominazione mi sembra essere conveniente.

L'entropia assoluta

L'entropia è una grandezza facile da definire, ma il suo significato più profondo tende a sfuggire dalle mani. Lo scienziato austriaco Ludwig Boltzmann definì l'entropia assoluta interpretandola con un approccio statistico. Boltzmann lavorò

all'università di Graz, poi Heidelberg, Berlino, Vienna e quindi di nuovo a Graz. Dice che questa sua instabilità è dovuta al fatto di essere nato il martedì di carnevale; una battuta che cela un poco la sua natura instabile: cuore tenero oscillante tra entusiasmo e depressione. Lui capì che il calore è l'agitazione delle molecole: le molecole di un the caldo si agitano di più rispetto a quelle di un the freddo. Se gli occhi di Copernico hanno visto la Terra muoversi attorno al Sole guardano il tramonto, quelli di Boltzmann hanno visto in un bicchiere di acqua calma, miliardi di molecole in movimento forsennato. L'agitazione mescola tutto, crea disordine. Immaginiamo una beuta chiusa contenente una sostanza qualsiasi allo stato solido, se questa viene riscaldata passerà allo stato liquido, se si continua il riscaldamento raggiunge lo stato di aeriforme. Da solido a liquido e da liquido ad aeriforme le molecole passano dallo stato cristallino a quello libero. Nello specifico nello stato cristallino sono quasi immobili (vibrano attorno alle loro posizioni di equilibrio all'interno del reticolo cristallino) ed occupano poco spazio, nello stato liquido sono mobili ed occupano più spazio e nello stato aeriforme acquisiscono ancora più velocità ed occupano tutto lo spazio disponibile. Procedendo lungo questa evoluzione l'entropia del sistema è aumentata perché è aumentato il disordine in quanto si dà possibilità alle molecole di occupare più siti. Boltzmann definì con W il numero possibile di combinazioni, ovvero di modi diversi in cui le molecole possono distribuirsi e ridefinì l'entropia S come il logaritmo naturale di W moltiplicato per una costante che oggi si chiama costante di Boltzmann (lui introdusse il concetto di questa costante che venne poi calcolata compiutamente da Max Planck).

L'idea di entropia assoluta collegata alla statistica delle molecole era ben poco accettata all'epoca in quanto gli atomi erano ancora lungi dall'essere accettati dalla comunità scientifica. Boltzmann subì molti attacchi pubblici per la sua idea ritenuta balzana e questo aggravò la sua depressione fino a portarlo al suicidio (si impiccò), a Duino vicino Trieste mentre la moglie e la figlia nuotavano nell'Adriatico. Si tolse la vita un eccellente personaggio della scienza, a soli 25 anni nominato professore e ricevuto a corte dall'imperatore nel momento di maggiore successo. Uno dei padri della meccanica quantistica, Arnold Johannes Wilhelm Sommerfeld, sostenitore della teoria dei quanti, quindi degli atomi, ricorderà più tardi come "noi giovani in cuor nostro eravamo tutti dalla sua parte". Nel cimitero di Vienna la lapide di Boltzmann riporta sull'effigie la sua formula.

Capitolo 5

Terzo principio

Ora ci avviciniamo al terzo principio della termodinamica e per farlo prendiamo a prestito una delle leggi dei gas ideali, quella di Gay-Lussac.

5.1 La legge di Gay-Lussac

La legge mette in correlazione il volume occupato da un gas al variare della sua temperatura a pressione costante (condizione isobara). Se si grafica il volume, V , in funzione della temperatura, T , si vede che la curva taglia l'asse delle y a 0°C ad un certo valore finito di volume e va ad intersecare l'asse delle x alla temperatura di $-273,15^{\circ}\text{C}$; esattamente lo zero assoluto sulla scala termodinamica della temperatura di Kelvin. Ora, considerando che un volume negativo non ha senso fisico, si può concludere che lo zero assoluto è irraggiungibile, ma anche che un valore negativo di temperatura sulla scala Kelvin non è possibile.

5.2 Teorema del calore di Nernst

Siamo pronti ora ad enunciare il terzo ed ultimo principio della termodinamica: lo zero assoluto è irraggiungibile (attraverso un numero finito di operazioni).

Cosa accadrebbe se si raggiungesse lo zero assoluto? Le molecole occuperebbero sempre una ed una sola posizione, quindi la formula di Boltzmann darebbe 0 ($W=1$ e il logaritmo di 1 è 0). Un'entropia uguale a 0 è fisicamente inaccettabile in quanto vorrebbe dire la morte, l'inesistenza della materia; la materia non può scomparire in quanto rimane l'energia interna degli atomi. Per praticità di calcoli chimico-fisici si fissa comunque a zero l'entropia di ogni sostanza e di ogni

atomo allo zero assoluto, in questa maniera si possono confrontare le entropie di sostanze diverse ad una data temperatura superiore allo zero assoluto. Nernst enunciò il terzo principio con un proprio enunciato, oggi chiamato teorema del calore di Nernst: non è possibile per qualsiasi processo, anche se idealizzato, ridurre l'entropia di un sistema al suo valore allo zero assoluto tramite un numero finito di operazioni. Detto diversamente, servirebbero un numero infinito di operazioni per raggiungere lo zero assoluto, quindi lo zero assoluto è una condizione irraggiungibile.

Parte III

Aspetti pratici e curiosità

Capitolo 6

Lo zero assoluto

Ora tocchiamo alcuni aspetti pratici della termodinamica e per continuità di cose continuiamo con l'irraggiungibilità dello zero assoluto. Perché non si può raggiungere? Più si abbassa la temperatura, più la capacità termica delle sostanze aumenta. La capacità termica definisce quanto velocemente una sostanza acquisisce o cede calore. Avvicinandosi allo zero assoluto la capacità termica tende ad infinito, ovvero basta una microvibrazione per aumentare repentinamente la temperatura. Come detto sopra la materia non scompare, rimane una quantità di calore associata all'energia al punto 0.

Se effettivamente si raggiungesse lo zero assoluto, avremmo $T=0$ e $q=0$, quindi una formula indeterminata per l'entropia, ovvero $0/0$. L'entropia sarebbe incalcolabile.

Se si raggiungesse lo zero assoluto avremmo "congelato" le molecole e gli atomi in una sola posizione, questo vorrebbe dire che si potrebbe determinare la loro posizione con errore 0. Se così fosse allora si violerebbe il principio di indeterminazione di Heisenberg, una delle pietre fondanti della meccanica quantistica, in quanto l'errore sulla velocità andrebbe ad infinito.

Capitolo 7

Il rendimento delle macchine

Torniamo alle macchine termiche. Lo scienziato Carnot ne calcolò il rendimento. Il serbatoio caldo ha una variazione di entropia data da $\frac{q}{T_{caldo}}$, la quantità di calore dispersa nel serbatoio freddo è q' , con $q' < q$ in quanto una parte di q si dissipa nell'ambiente. La variazione di entropia del serbatoio freddo è quindi $\frac{q'}{T_{freddo}}$. La condizione minima affinché il processo avvenga è che sia esoentropico, ovvero che le due entropie si equivalgano. Il lavoro utile è $q - q'$, quindi rimaneggiando le formule si ottiene la formula che esprime il lavoro ottenibile. Il rendimento è dato dal lavoro ottenuto w diviso per il calore sviluppato ad ottenerlo, q . Si ottiene la formula $1 - \frac{T_{freddo}}{T_{caldo}}$. Come detto prima tutti studiavano il serbatoio caldo e le turbine, Kelvin si rese conto di quanto fosse fondamentale il serbatoio freddo.

7.1 Un esempio pratico

Come si può quindi massimizzare il rendimento? Con un serbatoio freddo allo zero assoluto, condizione impossibile, o con un serbatoio caldo all'infinito, anche questa condizione irraggiungibile. Ergo, non si potrà mai ottenere una macchina con rendimento del 100%, con buona pace di chi ancora crede nel moto perpetuo. A proposito di moto perpetuo: gli uffici brevetti di tutto il mondo, proprio sulla base del terzo principio della termodinamica, non accettano più da parecchi anni qualsiasi domanda di brevetto sul moto perpetuo. Consideriamo un caso pratico: una centrale termica che produce elettricità tramite la generazione di vapore (serbatoio caldo) che mette in moto una turbina e che poi si raffredda (nel serbatoio freddo). La temperatura del vapore è circa 300°C, il serbatoio freddo è a temperatura ambiente, 20°C circa, il rendimento ideale risulta del 49%, quello effettivo

è più basso perché bisogna considerare gli attriti etc... Le nostre automobili soggiacciono allo stesso principio, il serbatoio caldo è la camera a scoppio del motore ed il serbatoio freddo è la marmitta di scarico dei gas.

Capitolo 8

Il fantasma di Berthelot

Tocchiamo ora un punto che riguarda l'insegnamento della chimica-fisica. Nel XIX secolo il chimico francese Marcellin Pierre Eugen Berthelot sosteneva che i processi spontanei esprimono il lavoro massimo e che di conseguenza si raggiunge il minimo di energia. Ancora oggi, a volte, si tende a credere e ad insegnare questo. Il suo fantasma aleggia ancora tra di noi ed ha influenza su alcuni. Molto probabilmente queste persone sono abituate a prendere il caffè amaro giacché ignorano che lo zucchero si scioglie benissimo in esso e per lo più, beffa finale, lo fa endotermicamente, quindi raggiungendo un'energia finale superiore! Il processo è giustificato dal fatto che lo zucchero sciogliendosi porta in soluzione moltissime molecole, le quali sono in moto. Quindi l'agitazione aumenta e di conseguenza l'entropia, cosa che rende il processo spontaneo.

Capitolo 9

Il diavoleto di Maxwell

Il concetto di entropia che aumenta nei processi spontanei è stato qualcosa di sconvolgente per l'epoca e alcuni scienziati provarono di tutto per dimostrare che fosse errato. Tra di loro c'era James Clark Maxwell, padre dell'elettromagnetismo. Egli ipotizzò un esperimento mentale: due contenitori, uno che contiene gas a temperatura più bassa (zona blu) ed uno contenente lo stesso gas a temperatura più alta (zona rossa), una botola di comunicazione tra i due spazi azionata da un essere mistico (il diavoleto di Maxwell) solo quando una molecola fredda si avvicina ad essa. In questa maniera - in maniera spontanea - le molecole fredde migrerebbero nel contenitore di quelle più calde, il tutto con calo dell'entropia. Questo esperimento in realtà, se analizzato ad ampio spettro mette subito in mostra che è irrealizzabile: difatti serve investire energia per vedere, prendere decisioni ed eseguirle (apro/non apro), quindi questa energia fa aumentare l'entropia globale. Una più elegante dimostrazione sull'infattibilità dell'esperimento avvenne nel 1962 con il principio di Ladauer che oggi governa anche l'informazione quantistica: ogni volta che si deve acquisire un dato, ad esempio 1bit, in uno spazio limitato di memoria (come può essere il cervello del diavoleto) si arriverà al momento in cui si dovrà eliminare un altro bit e questo processo produce calore, quindi aumenta l'entropia.

Capitolo 10

I frigoriferi

Ed ora parliamo di frigoriferi, un esempio forse non chiaro a tutti di apparente violazione del secondo principio. Abbiamo detto che il calore passa spontaneamente dal corpo caldo al corpo freddo e non viceversa; i nostri frigoriferi fanno esattamente il contrario sottraendo calore al corpo freddo (nel frigorifero) e cedendolo al corpo caldo (l'ambiente esterno a temperatura più alta). Se si considerano le temperature dei due serbatoi (cibo ed ambiente esterno) e la quantità di calore q trasferita, si ottiene che la variazione di entropia del serbatoio caldo è molto minore di quella del serbatoio freddo (che è per di più negativa!), quindi variazione globale negativa, ovvero il processo non è spontaneo. Eppure avviene lo stesso! Come lo si rende possibile? Pagando la bolletta dell'energia elettrica. . . L'elettricità aziona il motore del frigorifero, il lavoro (w) svolto dal motore si aggiunge al calore trasferito al serbatoio caldo (ambiente), in questa maniera a numeratore nel calcolo della variazione dell'entropia del serbatoio caldo abbiamo $q+w$ (per l'equivalenza lavoro-energia). Così la variazione di entropia del corpo caldo risulta maggiore di quella del corpo freddo, quindi globalmente l'entropia è aumentata, con buona pace della validità del secondo principio. È esperienza comune che macchine ("a vapore") inverse come frigoriferi e condizionatori producono un sacco di calore dai loro motori. . .

Capitolo 11

La vita

La vita stessa, se analizzata bene considerando l'universo, si dimostra allineata al secondo principio. Mangiamo cibo che riduciamo a molecole piccole con il catabolismo, ma l'anabolismo le riassume in molecole più grandi, quindi con gli stessi atomi si ottengono meno molecole, ovvero una diminuzione di entropia! Ma non dobbiamo dimenticarci che il cibo che noi mangiamo nasce e si sviluppa grazie ad una fonte enorme di energia, il sole. Il sole è una stella che brucia spontaneamente liberando una grande quantità di calore, quindi il bilancio netto è un aumento dell'entropia dell'universo, anche se localmente nel nostro corpo stiamo violando il secondo principio. Rimanendo sul nostro corpo capiamo che molti dei processi chimici che vi hanno luogo non sono spontanei, creiamo ordine dal disordine. Per questo dopo la morte questi processi si interrompono ed il corpo si decompone e putrefà. Questo ci insegna che quando si analizza un processo che apparentemente viola il secondo principio della termodinamica, dobbiamo rivolgere l'attenzione anche altrove e sicuramente nella catena di eventi si trova quello che giustifica il tutto.

Capitolo 12

Il tempo

Ed ora concludiamo con una nota molto importante: ci sono tante leggi fondamentali della natura, ma quelle della termodinamica sono quelle che giustificano perché i fenomeni avvengono come li osserviamo. C'è una caratteristica unica che si cela dietro il secondo principio della termodinamica: è l'unica legge di tutta la fisica che distingue passato dal futuro. Si consideri l'enunciato di Clausius, una volta che il calore è passato dal corpo caldo a quello freddo non potrà più tornare indietro. Gli eventi si susseguono, il tempo scorre. Quando il tempo scorre c'è di mezzo una variazione di calore. I pensieri si dipanano dal passato al futuro e non viceversa, e pensare produce calore! Consideriamo di vedere un video di una palla che rimbalza, se lo si vedesse al contrario capiremmo subito che non lo stiamo guardando nel verso giusto. Difatti una palla da ferma non si metterà mai a rimbalzare spontaneamente. Durante il rimbalzo la sua energia viene ceduta piano piano sottoforma di calore a causa degli attriti col pavimento, per cui sapendo che il calore è forma disordinata di energia che non si riconverte spontaneamente in lavoro, la palla sarà destinata a fermarsi.

Consideriamo ora un biliardo: se si prendono due palle e le si filma mentre si scontrano e poi si riallontanano, allora potremmo rivedere il film nelle due direzioni senza riuscire a capire qual è il punto di origine. Non si distingue il passato dal futuro. Ma se invece filmiamo l'evento della pallina bianca che rompe il triangolo fatto da tutte le altre palle capiamo subito se stiamo vedendo il filmato nell'ordine corretto o inverso. Difatti sarà molto, ma molto improbabile, che le palle una volta sparse sul tavolo da biliardo si muovano in una maniera tale per cui si ritrovino a formare un triangolo. La forma a triangolo è peculiare ed unica, mentre ci sono miliardi di miliardi di modi in cui le molecole sparse si possono mettere.

12 Il tempo

Si capisce che lo scorrere del tempo è dovuto al fatto che il mondo è fatto da miliardi di molecole o di atomi, non da due solo per cui le situazioni ordinate non sono spontanee, ma richiedono energia per essere sostenute, mentre quelle disordinate sono le più probabili. La freccia del tempo è definita dall'entropia che aumenta sempre nei processi spontanei.

Parte IV

Bibliografia e indice analitico

Indice analitico

A

ambiente, 3

B

Boltzmann, 11

C

calore, 2, 8, 10

capacità termica, 16

Carnot, 2, 17

Clausius, 11

condizioni adiabatiche, 8

condizioni diatermiche, 8

costante di Boltzmann, 12

D

diavoleto di Maxwell, 20

E

energia, 2, 8

energia interna, 7

entropia, 11, 12, 17

entropia assoluta, 11

enunciato di Clausius, 23

equilibrio termico, 5

equilibrio termico, 5

esperimento di Joule, 7

F

fantasma di Berthelot, 19

frigorifero, 21

K

Kelvin, 6, 10

L

lavoro, 2, 8, 10

legge di Gay-Lussac, 13

M

macchine a vapore, 10

moto perpetuo, 17

P

primo principio, 7, 8

principio di indeterminazione di Heisenberg, 16

principio di Landauer, 20

principio zero, 5

processo spontaneo, 9

R

rendimento delle macchine, 17

S

scala Celsius, 6

scala Fahrenheit, 6

scala termodinamica, 6

secondo principio, 9, 11

secondo principio-enunciato di Clausius, 10

secondo principio-enunciato di Kelvin, 10

sistema, 3

sistema aperto, 3

sistema chiuso, 3

sistema isolato, 3

Sommerfeld, 12

T

temperatura, 5

tempo, 23

teorema del calore di Nernst, 14

termodinamica, 2

terzo principio, 13

U

universo, 3

V

vita, 22

Z

zero assoluto, 13, 16

Bibliografia

- [1] *Le Regole del Gioco*. P. Atkins. Zanichelli, **2010**.
- [2] *L'ordine del Tempo*. C. Rovelli. Adelphi, **2017**.
- [3] *Chimica Fisica*. P. W. Atkins. Zanichelli, **1997**.
- [4] *Chimica Generale*. P. Atkins, L. Jones. Zanichelli, **1998**.
- [5] *Lezioni di Chimica Fisica - 2*. M. Guardo. Zanichelli, **1990**.