

LA TEMPERATURA KELVIN E IL TERZO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA

All'inizio della termologia si è definita in modo operativo la temperatura Celsius t mediante l'uso del termoscopio a liquido. In seguito, nel paragrafo 8 del capitolo «La temperatura», si è introdotto il termometro a gas, che permette di misurare direttamente la temperatura assoluta T .

Definizione operativa della temperatura Kelvin

Il teorema di Carnot ci fornisce ancora un nuovo strumento per misurare la temperatura: la macchina reversibile che lavora con due sorgenti di calore. Infatti, il rendimento

$$\eta = 1 - \frac{|Q_1|}{Q_2}$$

di una macchina di questo tipo dipende soltanto dalle temperature delle due sorgenti, ma non dal particolare tipo di macchina reversibile utilizzata.

Introduciamo quindi la definizione operativa della *temperatura Kelvin* θ di un corpo. A questo proposito, scegliamo ad arbitrio una temperatura di riferimento (per esempio quella del ghiaccio fondente) che indichiamo con θ_0 .

Per misurare θ facciamo lavorare una macchina reversibile tra le due temperature θ e θ_0 (figura 1). Misuriamo quindi i calori Q^R e Q_0^R che la macchina scambia, rispettivamente, con le sorgenti alle temperature θ e θ_0 (l'indice R ricorda che si tratta di calori scambiati in processi reversibili).

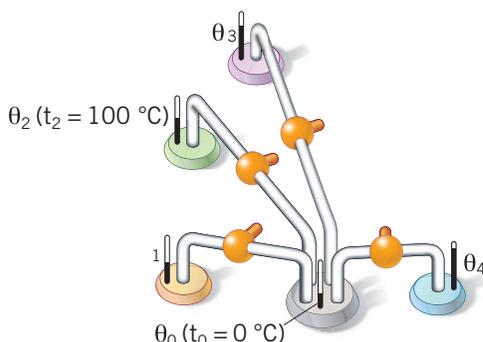


Figura 1 La macchina reversibile R lavora tra la sorgente a temperatura θ_0 e diverse sorgenti ad altre temperature.

Valore assoluto

In generale non sappiamo se θ è minore o maggiore di θ_0 , per cui non sappiamo quale, tra Q^R e Q_0^R , abbia segno positivo e quale negativo. Ma il segno di valore assoluto assicura che, essendo θ_0 positivo, anche θ risulta maggiore o uguale a zero.

Ora definiamo la **temperatura Kelvin** θ mediante la relazione

$$\theta = \theta_0 \left| \frac{Q^R}{Q_0^R} \right|. \quad (1)$$

Ma perché dobbiamo introdurre una nuova scala termometrica? Esiste più di una ragione: la macchina reversibile è uno strumento che ha proprietà universali e, quindi, la definizione della temperatura Kelvin ha un ambito di applicazione più generale di quella relativa al gas perfetto. In secondo luogo, la definizione (1) mette in risalto una proprietà della temperatura che finora non era evidente. Tale proprietà permette di comprendere meglio il terzo principio della termodinamica.

Uguaglianza tra le temperature T e θ

Qual è la relazione tra la temperatura assoluta T e la temperatura Kelvin θ ?

Per rispondere indichiamo rispettivamente con T e con T_0 le temperature, misurate con il termometro a gas perfetto, dei due corpi che hanno temperature Kelvin θ e θ_0 . Inoltre ricordiamo che, in un processo ciclico, la variazione totale di entropia deve essere nulla. Ciò significa che le singole variazioni di entropia che avvengono alle temperature T e T_0 (dovute agli scambi dei calori Q^R e Q_0^R , che hanno segni opposti) devono avere lo stesso modulo:

$$\frac{|Q^R|}{T} = \frac{|Q_0^R|}{T_0},$$

da cui troviamo

$$\left| \frac{Q^R}{Q_0^R} \right| = \frac{T}{T_0}.$$

Sostituendo questa uguaglianza nella definizione (1) otteniamo la relazione

$$\theta = \theta_0 \frac{T}{T_0}, \quad (2)$$

da cui è evidente che le temperature θ e T dello stesso corpo sono direttamente proporzionali tra loro. Ma allora la scelta più semplice e logica che si può operare è quella di porre il valore numerico di θ_0 (che è arbitrario) uguale a quello di T_0 ; in tale modo la relazione precedente diviene

$$\theta = T \quad (3)$$

Il risultato che abbiamo ottenuto è molto chiaro: con la scelta del valore di θ_0 che abbiamo effettuato, i valori delle temperature T e θ dello stesso corpo sono numericamente uguali. A questo punto, allora, non ha più senso adottare due simboli diversi e conveniamo di utilizzare soltanto la lettera T .

Relazione con il terzo principio della termodinamica

Tutto il lavoro fatto finora non è inutile. Infatti, ora sappiamo che la temperatura, definita dalla formula (1), è per sua natura una quantità moltiplicativa. Variare una temperatura non significa aggiungerle o toglierle una certa quantità, ma moltiplicarla per il numero $|Q^R/Q_0^R|$, che deve essere maggiore o minore di uno a seconda che la si voglia aumentare o diminuire.

Ciò ha una conseguenza inaspettata. Ammettiamo, infatti, di possedere un frigorifero ideale in grado di diminuire la temperatura del suo interno di un fattore fisso, per esempio 10, a ogni ciclo.

Partendo dal valore iniziale T , dopo un ciclo la temperatura del frigorifero sarà pari a $T/10$, dopo due cicli sarà $T/100 = 10^{-2} T$ e dopo n cicli la temperatura sarà scesa a $10^{-n} T$. Si vede che, nonostante la sua notevole efficienza,

il frigorifero non riuscirà mai a raffreddare il proprio interno (e i corpi che vi si trovano) fino allo zero assoluto.

Infatti il numero 10^{-n} , pur potendo diventare piccolo a piacere, non è mai uguale a zero.

E questo è proprio il contenuto del **terzo principio della termodinamica**, detto anche **legge di Nernst**, secondo cui non è possibile, con un processo composto da un numero finito di passi, raffreddare un corpo fino allo zero assoluto.

Segno incerto

Mettiamo tutti e due i calori Q^R e Q_0^R nei segni di valore assoluto perché, come prima, non sappiamo quale di essi è positivo e quale è negativo.

Tale risultato teorico conferma l'esperienza dei fisici sperimentali delle basse temperature: ogni volta che si ottiene una diminuzione della temperatura è sempre più difficile ottenerne un'ulteriore riduzione. E ciò è vero qualunque sia il metodo usato a tale scopo.

Per esempio, se si raffredda il corpo mediante l'evaporazione di un liquido, alla temperatura inferiore la tensione di vapore del liquido è minore e, quindi, il metodo risulta sempre meno efficiente. Ma lo stesso fenomeno si ripresenta con qualunque altro metodo di raffreddamento. Grazie al terzo principio della termodinamica, ora sappiamo che ciò non è dovuto a una inadeguatezza o a imperfezioni degli strumenti di laboratorio che abbiamo a disposizione, ma a una legge di natura.

ESERCIZI

DOMANDE SUI CONCETTI

1 ★★★ Una macchina reversibile lavora tra la temperatura di riferimento $\theta_0 = 273 \text{ K}$ e una temperatura incognita θ . Essa scambia con la sorgente a temperatura θ_0 il calore $Q_0^R = -286 \text{ J}$ e con la sorgente alla temperatura θ il calore $Q^R = 401 \text{ J}$.

► Determina il valore numerico di θ .

[383 K]

2 ★★★ Una macchina reversibile misura la temperatura $\theta = 247 \text{ K}$ di una sorgente scambiando con essa una quantità di calore $Q^R = -19,8 \text{ J}$.

► Quanto vale il calore Q_0^R scambiato con la sorgente a temperatura θ_0 ?

[21,9 J]

3 ★★★ Una macchina reversibile, che lavora tra le temperature $\theta_0 = 273 \text{ K}$ e $\theta = 401 \text{ K}$, cede alla sorgente fredda $34,8 \text{ J}$ di calore a ogni ciclo.

► Calcola il lavoro prodotto da tale macchina in un ciclo.

[16,3 J]