

Lezione 27: Le leggi della termodinamica

27.1. Che cosa è la termodinamica

La parola "termodinamica" significa, alla lettera, "dinamica dei fenomeni termici". È un settore della fisica che si è sviluppato nel corso dell'Ottocento, con l'obiettivo di formulare leggi generali che permettono di descrivere i fenomeni che abbiamo esaminato nelle precedenti lezioni: in particolare gli scambi di calore e le conversioni di energia termica in energia meccanica. La termodinamica ha così assunto la forma di una teoria che prende le mosse da quattro leggi di carattere del tutto generale, nello stesso modo in cui la dinamica di Newton si basa interamente sulle tre leggi che abbiamo esaminato nelle precedenti lezioni.

C'è però una differenza di carattere storico: le tre leggi di Newton sono state formulate fin dall'inizio, e proprio a partire da esse è stato possibile costruire l'edificio della dinamica. Viceversa, nel caso della termodinamica, i quattro principi che vedremo sono il risultato finale di una lunga costruzione durata due secoli, nel corso dei quali fisici ed ingegneri hanno fatto misure di temperatura, hanno progettato macchine termiche, si sono posti il problema di come migliorarne l'efficienza.

È questo il motivo per cui in questa lezione non imparerete fatti nuovi, ma solo il quadro teorico nel quale inserire cose che già sapete.

27.2. Il principio zero

La prima legge della termodinamica si chiama in realtà "principio zero". Può sembrare un fatto paradossale, ma così non è, se teniamo conto di come sono andate le cose: la necessità di questa legge, infatti, è stata riconosciuta dopo che il primo, il secondo e il terzo principio erano stati formulati ed accettati ormai da tempo. Non c'era più scelta: o si cambiava il nome delle leggi già note, oppure si cominciava la numerazione da zero! Il principio zero della termodinamica afferma che:

Se due oggetti A e B sono in equilibrio termico con un terzo oggetto C, allora A e B sono in equilibrio termico tra di loro.

Questo principio è di importanza fondamentale per giustificare il ruolo dei termometri. Un termometro, infatti, è proprio il corpo C di cui parla il principio: se A e B sono in equilibrio con un termometro a mercurio la cui colonnina è alta 15 cm, allora A e B sono in equilibrio tra di loro, cioè hanno la stessa temperatura.

27.3. Il primo principio

Il primo principio della termodinamica non è altro che un modo di formulare una legge già nota, cioè il principio di conservazione dell'energia, così da estenderne la validità alle situazioni in cui è necessario tenere conto dell'energia termica. Ciò accade quando i corpi che interagiscono presentano differenze di temperatura, oppure quando la loro temperatura cambia nel corso dell'interazione.

Sappiamo che l'energia interna di un corpo può cambiare in seguito a due modalità di interazione, che abbiamo chiamato calore e lavoro. Il calore è l'energia che viene scambiata a causa di differenze di temperatura tra un corpo e l'altro, mentre il lavoro è energia scambiata a causa delle forze che i corpi esercitano l'uno sull'altro. Se l'energia interna di un corpo aumenta, l'aumento è pari alla somma tra il calore fornito al corpo e il lavoro fatto su di esso. Questo fatto si può esprimere con una formula: $\Delta E = Q + L$. Il significato dei tre termini è chiaro: ΔE è la variazione di energia interna, Q è il calore assorbito, L è il lavoro subito.

Tuttavia non è questo il modo in cui si esprime la legge. Per i progettisti di macchine termiche, infatti, il corpo di cui calcolare le variazioni di energia interna è il gas contenuto dentro un cilindro chiuso da un pistone. Il gas riceve calore da una sorgente calda (per esempio una fiamma alimentata dalla combustione di carbone) e compie lavoro, spingendo il pistone verso l'esterno. Per i progettisti di macchine termiche, quindi, era naturale considerare come positivi il calore che il gas assorbe, e il lavoro che esso compie. Questo punto di vista risultò prevalente, quindi la prima legge della termodinamica è:

la variazione di energia interna ΔE di un corpo è data dalla differenza tra il calore assorbito Q e il lavoro fatto L .

In formula:

$$\Delta E = Q - L$$

27.4. L'energia interna di un gas ideale

È difficile calcolare l'energia interna di un corpo qualsiasi. Il calcolo, viceversa, diventa abbastanza facile se si considera un gas, sufficientemente rarefatto da poterlo trattare come ideale. Abbiamo già visto, nella lezione 23, che l'energia di traslazione delle molecole di un gas ideale è in media di $\frac{3}{2}kT$: quindi, se il gas è fatto da N molecole, l'energia dovuta alla traslazione delle molecole è $\frac{3}{2}NkT$.

Se le molecole del gas sono composte da un unico atomo, allora questa è tutta l'energia interna che il gas possiede: le molecole, infatti, non possono avere altra energia che quella dovuta al loro incessante moto da una parete all'altra del recipiente.

Se, viceversa, le molecole del gas sono composte da più atomi, allora $\frac{3}{2}NkT$ è solo una parte dell'energia interna del gas: le molecole, infatti, oltre a muoversi avanti e indietro possono anche ruotare e vibrare.

L'energia di rotazione e di vibrazione è tanto più grande quanto più la molecola è complessa. La tabella (► tab.27.1) mostra come si calcola l'energia interna di un gas rarefatto, a seconda di come è fatta la sua molecola.

	Energia interna di traslazione	Energia interna totale
Gas monoatomici (elio, neon, argo, kripto, xeno, radon)	$\frac{3}{2}NkT$	$\frac{3}{2}NkT$
Gas biatomici (azoto, ossigeno, idrogeno, ...)	$\frac{3}{2}NkT$	$\frac{5}{2}NkT$
Gas triatomici con i tre atomi allineati (anidride carbonica, ...)	$\frac{3}{2}NkT$	$\frac{5}{2}NkT$
Gas triatomici con i tre atomi non allineati (vapore d'acqua, ...)	$\frac{3}{2}NkT$	$3NkT$

Tab.27.1 Energia di traslazione ed energia totale per un gas ideale costituito da N molecole. L'energia di traslazione è sempre la stessa, quella totale aumenta con l'aumentare della complessità della molecola

27.5. Il lavoro compiuto da un gas ideale

Abbiamo detto che un gas compie lavoro quando si espande, spingendo verso l'esterno il pistone che lo tiene chiuso nel cilindro. Il lavoro, come sappiamo, è il prodotto della forza per lo spostamento, e questo ci permette di calcolare il lavoro che un gas compie quando si espande mantenendo costante la propria pressione (► fig.27.1):

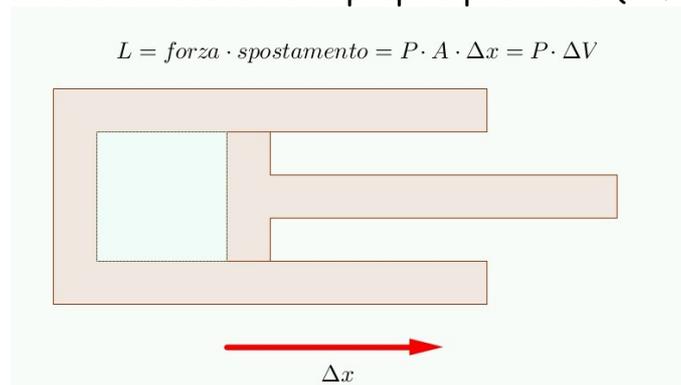


Fig.27.1 Lavoro compiuto da un gas che si espande a pressione costante

Infatti, se la pressione del gas è P , e l'area del pistone è A , allora la forza che spinge il pistone è $F = P \cdot A$. Quando il pistone arriva alla fine della sua corsa, ha percorso un tratto Δx . La dimostrazione si completa osservando che il prodotto $A \cdot \Delta x$ non è altro che la variazione di volume ΔV che il gas ha subito nel corso dell'espansione.

27.6. Il secondo principio - enunciato di Clausius

Il secondo principio della termodinamica è una legge che può essere formulata in più modi, tutti equivalenti tra di loro: è un esempio lampante di come la stessa cosa si possa dire usando parole differenti. Una prima forma è nota come enunciato di Clausius:

È impossibile realizzare una trasformazione il cui unico risultato finale sia quello di far passare calore per conduzione termica da un corpo più freddo verso un corpo più caldo.

In questo enunciato è fondamentale il ruolo dell'aggettivo "unico". Il principio non dice che è impossibile trasferire calore da un corpo freddo verso un corpo caldo: i frigoriferi esistono, ed è proprio questo che fanno! Il principio, viceversa, dice che questo trasferimento di calore non può essere il solo effetto (► fig.27.2): infatti i frigoriferi hanno bisogno di energia dall'esterno. C'è dunque un altro effetto, oltre al trasferimento di calore: c'è un consumo di energia elettrica che il contatore misura, e che la società fornitrice farà pagare con la prossima bolletta.

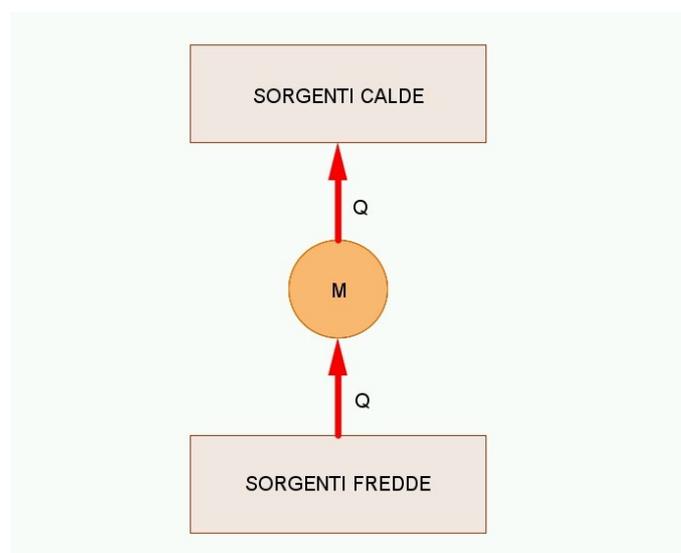


Fig.27.2 Questa macchina termica è impossibile, perché viola l'enunciato di Clausius del secondo principio

27.7. Il secondo principio - enunciato di Kelvin

Il secondo principio della termodinamica può essere espresso in una forma diversa, nota come enunciato di Kelvin:

È impossibile realizzare una macchina ciclica che converta in energia meccanica il calore scambiato con un'unica sorgente a temperatura costante.

Non si tratta di un'idea nuova: ne avevamo già parlato nella scorsa lezione, discutendo dei tentativi di costruire macchine termiche che convertissero in energia meccanica tutto il calore prelevato dalla sorgente calda. Simili macchine, se per caso esistessero, avrebbero un rendimento pari a 1. L'enunciato di Kelvin promuove al rango di legge fisica fondamentale ciò che i progettisti del Settecento e del primo Ottocento avevano imparato a loro spese: non esistono macchine termiche con rendimento uguale a 1, perché il loro rendimento è drasticamente ridotto dalla quantità di calore che, obbligatoriamente, bisogna cedere ad un corpo freddo (► fig.27.3).

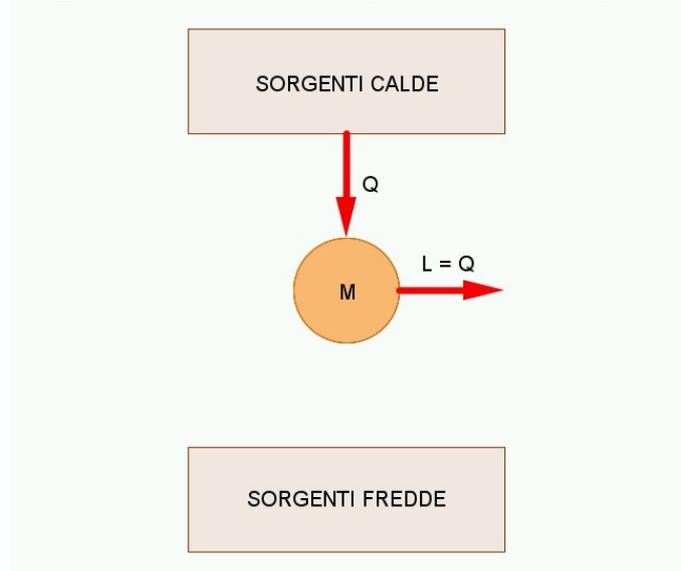


Fig.27.3 Questa macchina termica è impossibile, perché viola l'enunciato di Kelvin del secondo principio

27.8. Equivalenza dei due enunciati

L'enunciato di Clausius afferma dunque una verità intuitiva, quasi evidente: il calore non si trasmette, senza interventi esterni, dai corpi freddi a quelli caldi.

L'enunciato di Kelvin, viceversa, afferma un fatto apparentemente più sottile ed astratto: non esistono macchine termiche capaci di convertire in lavoro il calore prelevato da un'unica sorgente.

Nonostante le apparenze, i due enunciati sono del tutto equivalenti. Se fosse possibile trasmettere calore da un corpo freddo ad uno caldo, allora sarebbe possibile anche

convertire in lavoro il calore prelevato da un'unica sorgente. E viceversa: se fosse possibile violare l'enunciato di Kelvin, allora sarebbe possibile violare anche quello di Clausius.

27.9. Lo zero assoluto ed il terzo principio

La temperatura di un corpo si può abbassare: basta sottrargli una parte della sua energia interna. Sappiamo inoltre che l'energia interna di un corpo è la somma delle energie di tutte le molecole di cui è fatto. Sottrarre energia a un corpo significa insomma diminuire l'energia cinetica delle sue molecole. Poiché non possiamo sottrarre più energia di quella che le sue molecole possiedono, possiamo aspettarci che esista per il corpo una temperatura al di sotto della quale non è possibile scendere. Questa temperatura infatti esiste, è denominata zero assoluto, e il suo valore in gradi celsius è di circa -273 . Si tratta, come vedete, proprio del valore che corrisponde allo zero della scala Kelvin.

Il processo di raffreddamento di un corpo può essere proseguito fino a portarlo vicino quanto si vuole allo zero assoluto: in alcuni laboratori specializzati nelle basse temperature, si sono raggiunti valori che lo superano per pochi miliardesimi di kelvin. Nessuno, tuttavia, è mai riuscito a raggiungere lo zero, perché si tratta di un risultato impossibile. Tale impossibilità è espressa dal terzo principio della termodinamica:

*non è possibile realizzare una successione finita di trasformazioni
che permetta di raggiungere lo zero assoluto.*