

Peter Atkins

Le regole del gioco

Come la termodinamica
fa funzionare l'universo

Traduzione di Luisa Doplicher

Chiavi di lettura a cura di
Federico Tibone e Lisa Vozza

indice

<i>Prefazione</i>	5
1. Il principio zero Il concetto di temperatura	9
2. Il primo principio La conservazione dell'energia	29
3. Il secondo principio L'aumento dell'entropia	57
4. L'energia libera L'utilizzabilità del lavoro	93
5. Il terzo principio L'irraggiungibilità dello zero assoluto	117
Conclusioni	139
<i>Per saperne di più</i>	141
<i>Indice dei simboli e delle unità</i>	142
<i>Indice analitico</i>	143

Prefazione

Tra le centinaia di leggi che descrivono l'universo si cela un gruppetto potentissimo: sono i principi della termodinamica, che riassumono le proprietà dell'energia e delle sue trasformazioni da una forma all'altra.

La parola «termodinamica» può far pensare che la lettura di questo volumetto, piccola introduzione a un aspetto della natura di fascino e rilievo sconfinati, non sia leggera. E in effetti non posso affermare che lo sarà; ma quando a tempo debito riemergerete dalle ultime pagine, con il cervello più vigoroso e allenato, avrete compreso in profondità il ruolo dell'energia nel mondo. In due parole, saprete che cosa manda avanti l'universo.

Non si creda che la termodinamica riguardi soltanto le macchine a vapore: riguarda quasi tutto. È vero, i suoi concetti basilari sono stati scoperti nell'Ottocento, quando il vapore era un tema scottante. Ma quando si sono formulati i principi della termodinamica e se ne sono esplorate le conseguenze, ci si è resi conto che toccavano una serie vastissima di fenomeni: l'efficienza delle macchine termiche, delle pompe di calore e dei frigoriferi, ma anche la chimica e persino i processi della vita. Nelle pagine seguenti ripercorreremo per intero questa gamma di applicazioni.

Il poderoso gruppetto è costituito da quattro principi, numerati un po' scomodamente da zero a tre. I primi due – il «principio zero» e il «primo principio» – introducono due grandezze ben note ma nondimeno enigmatiche: la temperatura e l'energia.

La terza legge – il «secondo principio» – introduce l'entropia, una grandezza spesso ritenuta ancora più elusiva ma che, come spero di mostrare, è più facile da comprendere rispetto alla temperatura e all'energia, in apparenza più familiari. Il secondo principio è una delle più grandi leggi scientifiche di tutti i tempi, perché fa capire come mai accadono gli eventi, i fenomeni di qualsiasi tipo, che si tratti del raffreddamento di un oggetto caldo o della formulazione di un pensiero.

L'ultima legge – il «terzo principio» – ha un ruolo più tecnico ma completa la struttura della disciplina, di cui a un tempo facilita e intralcia le applicazioni. Il terzo principio stabilisce una barriera che impedisce di raggiungere la temperatura dello zero assoluto, quando si raffredda un oggetto; eppure vedremo che sotto lo zero si trova un mondo speculare, bizzarro e accessibile.

La termodinamica si è sviluppata da osservazioni fatte su oggetti macroscopici e a volte molto voluminosi, come nel caso delle macchine a vapore, e si è affermata quando la maggior parte degli scienziati considerava ancora gli atomi come un puro espediente per fare i calcoli. La disciplina diventa però assai più ricca quando si interpretano le osservazioni macroscopiche in termini di atomi e molecole.

Nella nostra presentazione considereremo dapprima gli aspetti sperimentali di ciascun principio, poi ci tufferemo sotto la superficie della materia macroscopica e scopriremo quanto sia illuminante leggere i principi in base ai concetti propri del sotterraneo mondo degli atomi.

In conclusione, e prima che vi rimbocchiate le maniche della mente per lanciarvi a comprendere il funzionamento dell'universo, devo ringraziare Sir John Rowlinson per i suoi commenti dettagliati su due bozze del manoscritto: il suo parere esperto è stato di grandissima utilità. Se sono rimasti errori, saranno senz'altro nelle parti in cui non ho seguito i suoi consigli.

Il principio zero

Il concetto di temperatura

Il principio zero è stato una rifinitura tardiva. Che una legge simile fosse essenziale per la struttura logica della termodinamica, lo si sapeva già da tempo; ma soltanto all'inizio del Novecento le si è dato un nome e un numero. A quel punto il primo e il secondo principio erano talmente conosciuti con quei nomi che era improponibile fare marcia indietro e rinumerarli. Come sarà presto chiaro, ogni principio fornisce una base sperimentale per l'introduzione di una grandezza termodinamica. Il principio zero chiarisce il significato della grandezza che, pur essendo forse la più familiare, è in realtà la più enigmatica di tutte: la temperatura.

La termodinamica, come molte altre branche della scienza, prende termini di uso comune e li raffina – alcuni direbbero che li usurpa – per attribuir loro un significato rigoroso e privo di ambiguità. È un processo che vedremo accadere di continuo in questa introduzione alla termodinamica. Si comincia appena varchiamo le porte della disciplina: in termodinamica, la porzione di universo in esame è detta *sistema*. Il sistema può essere un blocco di ferro, un becher pieno d'acqua, un motore, un corpo umano, o anche una porzione circoscritta di uno qualsiasi

si di questi oggetti. Il resto dell'universo è detto *ambiente*: è il luogo in cui ci poniamo per osservare il sistema e dedurne le proprietà. Come ambiente in realtà spesso si usa un bagno d'acqua mantenuto a temperatura costante, che approssima in modo più controllabile l'ambiente vero e proprio, cioè il resto del mondo. Messi insieme, il sistema e l'ambiente formano l'*universo*. Per noi l'universo è tutto ciò che esiste; invece un termodinamico, più frugale, si accontenta a volte di un becher pieno di liquido (il sistema) immerso in un bagno d'acqua (l'ambiente).

Il sistema è definito dal suo *confine*. Se è possibile aggiungervi o sottrarvi materia, il sistema è detto *aperto*. Un esempio è un secchio, o volendo essere più raffinati una bottiglia aperta, perché nulla impedisce di accumularvi materiale. Se invece il confine non lascia passare materia, allora il sistema è detto *chiuso*; ne è un esempio una bottiglia sigillata. Se il confine è impenetrabile a tutto, nel senso che qualunque cosa succeda nell'ambiente il sistema non cambia, quest'ultimo è detto *isolato*. Un thermos pieno di caffè bollente e chiuso da un tappo è con buona approssimazione un sistema isolato.

Le proprietà di un sistema dipendono dalle condizioni in cui si trova. Per esempio la pressione di un gas dipende dal volume che esso occupa; e se il sistema ha pareti flessibili possiamo osservare gli effetti di una variazione del volume. Il modo migliore per visualizzare il concetto di «pareti flessibili» è immaginare che il confine del sistema sia rigido ovunque, tranne che in una zona – un pistone – che può muoversi verso

l'interno o l'esterno; immaginate di usare una pompa da bicicletta tenendo tappato il foro con un dito.

Le proprietà si dividono in due classi. Le *proprietà estensive* dipendono dalla quantità di materia del sistema, cioè dalla sua estensione. La massa del sistema è una proprietà estensiva, e così il suo volume: un blocco di ferro da 2 kg occupa infatti un volume doppio rispetto a un blocco da 1 kg. Le *proprietà intensive* invece sono indipendenti dalla quantità di materia in esame. Ne sono esempi la temperatura (qualunque cosa sia) e la densità; infatti la temperatura del liquido prelevato da un serbatoio d'acqua calda mescolata a dovere non cambia con le dimensioni del campione, e la densità del ferro è sempre $8,9 \text{ g/cm}^3$, qualunque sia la massa del blocco di ferro che si considera. Esplorando la termodinamica incontreremo spesso proprietà di entrambi i tipi, ed è utile tener presente la distinzione tra loro.

L'equilibrio

Per adesso basta con le definizioni polverose. Ora useremo un pistone – una zona mobile al confine di un sistema – per definire un concetto importante, che in seguito servirà come base per affrontare l'enigma della temperatura e lo stesso principio zero.

Considerate due sistemi chiusi dotati ciascuno di un pistone e collegati tra loro in modo rigido (figura 1). I due pistoni sono connessi da un'asta rigida così che, se un pistone si sposta verso l'esterno del proprio contenitore, il secondo pistone si sposta verso

l'interno dell'altro contenitore. Immaginate di sbloccare i pistoni e osservare che quello di sinistra spinge l'altro verso destra; possiamo allora dedurre che la pressione a sinistra era maggiore che a destra, anche senza una misura diretta dei due valori.

Se fosse stato il pistone di destra a prevalere, avremmo dedotto che la pressione a destra era maggiore che a sinistra. E se sbloccando i pistoni non fosse successo nulla, avremmo dedotto che le pressioni dei due sistemi sono identiche, qualunque sia il loro valore. Il termine tecnico per la situazione in cui le pressioni sono uguali è *equilibrio meccanico*. Gli studiosi di termodinamica trovano eccitanti, o almeno molto interessanti, le situazioni in cui non succede nulla; questa condizione di equilibrio acquisterà un'importanza sempre maggiore man mano che esaminiamo i quattro principi.

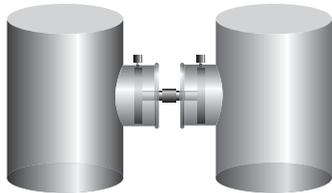


Figura 1 Se i gas in questi due contenitori si trovano a pressioni differenti, i pistoni una volta sbloccati si spostano da una parte o dall'altra finché le pressioni si uguagliano. A quel punto i due sistemi sono in equilibrio meccanico. Se le pressioni sono uguali già all'inizio, i pistoni rimangono fermi anche quando li sblocciamo, perché i due sistemi sono già in equilibrio meccanico.

Ci serve ancora un aspetto dell'equilibrio meccanico: a questo punto apparirà scontato, ma stabilisce l'analogia che ci permetterà di introdurre il concetto di temperatura.

Immaginate due sistemi, chiamiamoli A e B, che si trovano in equilibrio meccanico quando li portiamo a contatto e sblocciamo i pistoni; i due sistemi cioè hanno la stessa pressione.

A questo punto immaginate di separarli e stabilire un contatto tra il sistema A e un terzo sistema, C, anch'esso dotato di pistone. Se non osserviamo cambiamenti, dedurremo che i sistemi A e C sono in equilibrio meccanico e concluderemo che hanno la stessa pressione.

Ora immaginate di separare A da C e di mettere il sistema C a contatto meccanico con il sistema B. Anche senza fare l'esperimento, sappiamo che cosa succederà: nulla. Siccome i sistemi A e B hanno la stessa pressione, e altrettanto vale per A e C, possiamo essere sicuri che i sistemi B e C abbiano la stessa pressione, e che questa grandezza sia un indicatore universale di equilibrio meccanico.

Ora passiamo dalla meccanica alla termodinamica e al mondo del principio zero. Considerate un sistema A con pareti rigide fatte di metallo, e un sistema B del tutto analogo. Se messi a contatto, potrebbero subire un cambiamento fisico di qualche tipo; magari la loro pressione varierà, oppure cambierà il loro colore. Nel linguaggio quotidiano diremmo che «da un sistema all'altro è passato calore» e che le proprietà dei due sistemi sono cambiate di conse-

guenza. Non crediate però di sapere già che cos'è il calore: quel mistero fa parte del primo principio, e per ora non siamo arrivati neanche al principio zero.

Potrebbe accadere che due sistemi messi a contatto non subiscano cambiamenti, anche se sono fatti di metallo; in questo caso si dice che essi sono in *equilibrio termico*. Ora consideriamo tre sistemi (figura 2) ragionando come abbiamo fatto nel caso dell'equilibrio meccanico. Si trova che se A è messo a contatto con B, con cui risulta in equilibrio termico, e B è messo a contatto con C, con cui risulta in equilibrio termico, allora quando C è messo a contatto con A, risulta sempre che anche questi due sono in equilibrio termico.

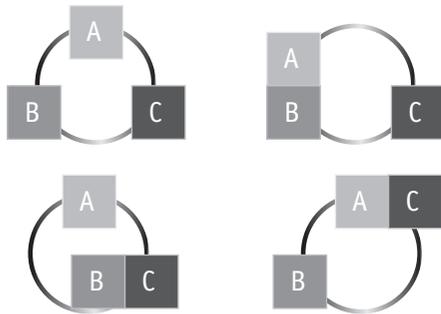


Figura 2 Una rappresentazione del principio zero con tre sistemi a contatto termico (in alto a sinistra).

Se troviamo che A è in equilibrio termico con B (in alto a destra), e B è in equilibrio termico con C (in basso a sinistra), saremo certi che A e C, se messi a contatto, si troveranno in equilibrio termico (in basso a destra).

Questa osservazione piuttosto banale è il nocciolo del *principio zero della termodinamica*:

Se A è in equilibrio termico con B, e B è in equilibrio termico con C, allora C sarà in equilibrio termico con A.

Proprio come esiste una grandezza fisica, la pressione, tramite cui prevedere quando due sistemi saranno in equilibrio meccanico, a prescindere dalla composizione e dalle dimensioni di ciascuno, esiste anche una grandezza che consente di prevedere quando due sistemi saranno in equilibrio termico, a prescindere dalla loro composizione e dalle loro dimensioni: questa grandezza universale si chiama *temperatura*. Ora possiamo sintetizzare l'asserzione sull'equilibrio termico reciproco dei tre sistemi, affermando semplicemente che si trovano tutti alla stessa temperatura.

Non stiamo affermando di sapere che cosa sia la temperatura; ci limitiamo a riconoscere che il principio zero implica l'esistenza di un criterio per accertare l'equilibrio termico: due sistemi alla stessa temperatura, messi a contatto tramite pareti conduttive, si troveranno in equilibrio termico e un osservatore proverà l'eccitante esperienza di vedere che nulla cambia.

Ora possiamo introdurre altri due termini del vocabolario della termodinamica. Le pareti rigide che permettono cambiamenti di stato in due sistemi chiusi portati a contatto – cioè, nel linguaggio che useremo più avanti, le pareti che conducono il calore – sono chiamate *diatermiche* (dal greco *diá*, «attraverso», e *thermós*, «caldo»). In genere le pareti

diatermiche sono fatte di metallo, ma va bene qualsiasi materiale conduttore; le pentole sono un esempio di contenitore diatermico.

Se non si verificano cambiamenti in due sistemi portati a contatto, allora o le due temperature sono uguali oppure – se sappiamo che non lo sono – le pareti divisorie vanno considerate *adiabatiche* (dal greco per «impenetrabili»). Possiamo aspettarci che siano adiabatiche le pareti termicamente isolanti, come nel caso di un thermos o di un sistema racchiuso nel polistirolo.

Il principio zero è la base per l'esistenza del *termometro*, lo strumento che misura le temperature. Un termometro non è altro che un caso particolare del sistema B di cui parlavamo prima: è un sistema con una proprietà che può cambiare quando lo si pone a contatto con un altro sistema dotato di pareti diatermiche. I termometri di solito sfruttano la dilatazione termica del mercurio o variazioni nelle proprietà elettriche del materiale di cui sono fatti. Così se abbiamo un sistema B (il «termometro») che non cambia se messo a contatto termico con A, poi mettiamo il termometro a contatto con C e troviamo ancora che non cambia, possiamo concludere che A e C si trovano alla stessa temperatura.

Esistono molte scale di temperatura, e il modo di stabilirle rientra nell'ambito del secondo principio. Formalmente si potrebbe evitare di citare queste scale fino al capitolo 3, ma sarebbe scomodo e comunque tutti hanno sentito parlare delle scale Celsius (centigrada) e Fahrenheit.

L'astronomo svedese Anders Celsius (1701–1744), al quale è intitolata la prima, inventò una scala in cui l'acqua gela a 100 gradi e bolle a 0 gradi, al contrario della versione attuale della scala (in cui le due temperature citate sono rispettivamente 0 °C e 100 °C).

Il fisico e ingegnere tedesco Daniel Fahrenheit (1686–1736) fu il primo a usare il mercurio in un termometro: fissò gli 0 gradi alla temperatura più bassa che riuscì a raggiungere con una miscela di sale, ghiaccio e acqua, e i 100 gradi alla propria temperatura corporea, un punto di riferimento senza dubbio portatile ma poco affidabile. In questa scala l'acqua congela a 32 °F e bolle a 212 °F (figura 3).

La scala Fahrenheit ha avuto il temporaneo vantaggio che, con la tecnologia arretrata dell'epoca, era raro che servissero valori negativi della temperatura.

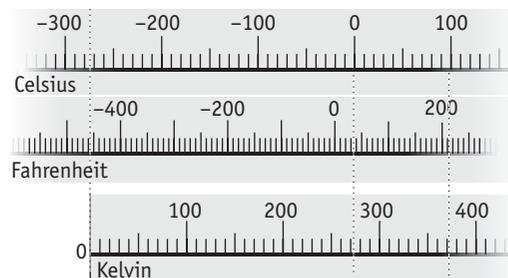


Figura 3 Le tre scale di temperatura più comuni, allineate in modo da indicare valori equivalenti. La linea verticale tratteggiata di sinistra indica la temperatura minima raggiungibile; le due linee tratteggiate a destra indicano le normali temperature di congelamento ed ebollizione dell'acqua.

Come vedremo però esiste uno zero assoluto di temperatura, sotto cui non si può scendere e rispetto a cui le temperature negative non hanno significato, tranne che in un certo senso formale e indipendente dall'avanzamento delle tecnologie (capitolo 5). È quindi naturale misurare le temperature fissando lo 0 a tale valore, che è il più basso raggiungibile; questa temperatura assoluta si chiama *temperatura termodinamica* e si indica con T . In questo libro il simbolo T rappresenterà sempre le temperature assolute, con $T = 0$ corrispondente alla minima temperatura possibile.

La scala più comune per le temperature termodinamiche è la *scala Kelvin*, che usa gradi (detti «kelvin» e indicati con il simbolo K, senza il simbolo °) che hanno la stessa ampiezza di quelli della scala Celsius. In questa scala l'acqua congela a 273 K (cioè a 273 gradi di ampiezza pari a quelli Celsius sopra lo zero assoluto) e bolle a 373 K. In altre parole, lo zero assoluto di temperatura si trova a -273 °C.

Il mondo molecolare

In ciascuno dei primi tre capitoli introdurrò una grandezza dal punto di vista di un osservatore esterno, poi arricchirò la discussione mostrando come sia illuminante considerare quel che succede *all'interno* del sistema. Lo studio dell'«interno» di un sistema, cioè della sua struttura in termini di atomi e molecole, non fa parte della termodinamica classica ma permette di comprenderla in profondità, e la comprensione è il cuore della scienza.

La *termodinamica classica* è la parte della termodinamica sviluppata durante l'Ottocento, quando non tutti gli scienziati erano ancora convinti fino in fondo dell'esistenza degli atomi, e studia le relazioni tra proprietà complessive, macroscopiche: si può fare la termodinamica classica anche senza credere che gli atomi esistano davvero.

Verso la fine dell'Ottocento, quando la maggior parte degli scienziati accettò che gli atomi erano entità reali e non meri espedienti di calcolo, è stata formulata la versione della teoria detta *termodinamica statistica*, che cerca di spiegare le proprietà complessive della materia in base al comportamento degli atomi che la costituiscono. L'aggettivo «statistica» deriva dal fatto che nella discussione delle proprietà macroscopiche non è necessario occuparsi di ogni singolo atomo, bensì del comportamento medio di tantissimi atomi. La pressione esercitata da un gas, per esempio, è dovuta agli urti delle sue molecole contro le pareti del contenitore. Ma per capire e quantificare quella pressione non serve calcolare uno per uno i contributi di ciascuna molecola: basta considerare l'effetto medio di tutte le molecole che tempestano le pareti. In breve, mentre la dinamica si occupa del comportamento di singoli oggetti, la *termodinamica* si occupa del comportamento medio di un numero enorme di particelle microscopiche.

Per quel che ci interessa in questo capitolo, il concetto basilare della termodinamica statistica è una formula derivata da Ludwig Boltzmann (1844–1906) verso la fine dell'Ottocento. Pochi anni dopo

Boltzmann si sarebbe suicidato: lo amareggiava, fra l'altro, l'ostilità alle sue idee da parte di colleghi non convinti dell'esistenza degli atomi. Mentre il principio zero introduce il concetto di temperatura dal punto di vista delle proprietà complessive, la formula derivata da Boltzmann lo introduce dal punto di vista degli atomi, e ne chiarisce il significato.

Per capire la natura della formula di Boltzmann occorre sapere che l'energia di un atomo può assumere soltanto certi valori. È un argomento che rientra nella meccanica quantistica, ma non abbiamo bisogno di conoscere quella teoria in dettaglio; è sufficiente questo unico risultato. A un certo valore di temperatura – intesa nel senso di proprietà macroscopica – in ogni insieme di atomi se ne trovano alcuni nello stato di energia più bassa (lo *stato fondamentale*), alcuni nello stato di energia immediatamente superiore e così via; il numero di atomi in un certo stato, ossia la *popolazione* di quello stato, diminuisce al crescere dell'energia. Le popolazioni dei vari stati hanno raggiunto una situazione «di equilibrio» quando nel complesso non variano, malgrado i singoli atomi continuino a saltare da un livello all'altro; allora si trova che per calcolare le popolazioni è sufficiente conoscere le energie degli stati e un unico parametro chiamato β (beta).

Un altro modo di visualizzare la situazione è immaginare una serie di mensole fissate al muro a varie altezze; le mensole rappresentano i livelli energetici permessi, e ciascuna si trova a un'altezza che rappresenta un'energia permessa. La natura di queste ener-

gie è irrilevante: possono corrispondere per esempio alle traslazioni, alle rotazioni o alle vibrazioni delle molecole. Immaginiamo ora di lanciare verso le mensole delle palline (che rappresentano le molecole), prendendo nota di dove atterrano. Se il numero di lanci è elevato, e l'energia totale è prefissata, allora si trova che la distribuzione più probabile delle popolazioni (ossia il numero di palline che arriva su ciascuna mensola) si può esprimere in termini di quel singolo parametro β .

La distribuzione delle molecole fra gli stati permessi, o delle palline sulle mensole, è detta *distribuzione di Boltzmann*, ed è così importante che vale la pena di conoscerne la forma precisa. Per semplificare le cose la esprimeremo in termini del rapporto fra la popolazione di uno stato con energia E e la popolazione dello stato più basso, quello con energia pari a zero:

$$\frac{\text{popolazione dello stato con energia } E}{\text{popolazione dello stato con energia } 0} = e^{-\beta E}$$

La formula mostra che, con il crescere dell'energia degli stati, la corrispondente popolazione diminuisce in maniera esponenziale; sulle mensole alte ci sono meno palline che su quelle basse. Si vede inoltre che, al crescere di β , la popolazione relativa di uno stato di energia data diminuisce: le palline si riversano nelle mensole più basse. Rimane valida la distribuzione esponenziale, e nei livelli più alti si trovano sempre meno palline, ma le popolazioni scemano più rapidamente al crescere dell'energia.

Usando la distribuzione di Boltzmann per calcolare le proprietà di un insieme di molecole, come la pressione di una certa quantità di gas, si trova che esiste una relazione tra β e l'inverso della temperatura (assoluta): $\beta = 1/kT$, dove k è una costante fondamentale detta *costante di Boltzmann*. Se la temperatura è misurata nella scala Kelvin, k vale $1,38 \times 10^{-23}$ joule/kelvin.* La cosa da ricordare è che, siccome β è proporzionale a $1/T$, all'aumentare della temperatura β diminuisce, e viceversa.

A questo punto ci sono varie cose da notare. In primo luogo la distribuzione di Boltzmann ha importanza capitale perché svela il significato molecolare del concetto di temperatura: *la temperatura è il parametro che indica la distribuzione più probabile delle popolazioni di molecole fra gli stati permessi di un sistema all'equilibrio*.

Quando la temperatura è alta (ossia β è basso), molti stati hanno una popolazione numerosa; quando la temperatura è bassa (β alto), soltanto gli stati vicini al più basso hanno una popolazione rilevante (figura 4).

A prescindere dai loro effettivi valori, le popolazioni obbediscono sempre a una distribuzione esponenziale del tipo specificato dalla formula di Boltzmann. Ritornando alla nostra analogia delle palline sulle mensole, le temperature basse (β alti)

* Il joule (J) è l'unità di misura dell'energia nel Sistema Internazionale: $1 \text{ J} = 1 \text{ kg}\cdot\text{m}^2/\text{s}^2$ corrisponde all'energia cinetica di una palla da 2 kg che viaggia a 1 m/s; 1 J è anche, grosso modo, l'energia spesa dal cuore umano a ogni battito.

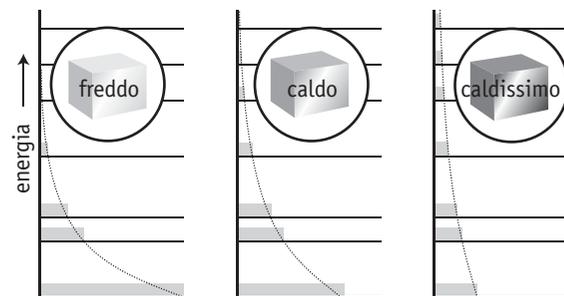


Figura 4 La distribuzione di Boltzmann è una funzione esponenziale decrescente dell'energia. All'aumentare della temperatura le popolazioni migrano dai livelli a energia più bassa a quelli più energetici. Allo zero assoluto è occupato soltanto il livello più basso; a temperatura infinita tutti gli stati sono popolati allo stesso modo.

corrispondono a lanci fiacchi, che riempiono soltanto le mensole basse, mentre le temperature alte (β bassi) corrispondono a lanci vigorosi, che popolano in modo significativo anche le mensole più alte. La temperatura perciò non è altro che un *parametro che riassume i rapporti fra le popolazioni dei vari livelli energetici di un sistema all'equilibrio*.

In secondo luogo, β è un parametro che permette di esprimere la temperatura in modo più naturale rispetto a T stesso. Più avanti, per esempio, vedremo che non è possibile raggiungere una temperatura pari allo zero assoluto ($T = 0$) con un numero finito di passaggi; questo risultato può lasciare interdetti, mentre sorprende molto di meno sapere che un valore infinito di β (il valore di β quando $T = 0$) non è raggiungibile con un numero finito di passaggi.

Ma pur rappresentando un modo più naturale di esprimere le temperature, β è poco adatto all'uso quotidiano: la temperatura di congelamento dell'acqua, 0°C (273 K), corrisponde a $\beta = 2,65 \times 10^{20}\text{ J}^{-1}$, e quella di ebollizione, 100°C (373 K), a $\beta = 1,94 \times 10^{20}\text{ J}^{-1}$. Non sono numeri facili da memorizzare, né lo sono i valori di β tipici di una giornata fresca (10°C , corrispondenti a $2,56 \times 10^{20}\text{ J}^{-1}$) o di una giornata tiepida (20°C , corrispondenti a $2,47 \times 10^{20}\text{ J}^{-1}$).

La terza cosa da notare è che la costante fondamentale k esiste e ha quel valore soltanto perché noi insistiamo a usare scale convenzionali di temperatura, invece della scala davvero fondamentale basata su β . Le scale Celsius, Fahrenheit e Kelvin sono fuori strada: l'inverso della temperatura, cioè essenzialmente β , è una misura più significativa e più naturale. Ma non c'è alcuna speranza che venga accettata, sia per motivi storici sia per il fascino dei numeri semplici, come 0 e 100 (o anche 32 e 212), che sono ormai profondamente radicati nella nostra cultura e comodissimi per l'uso quotidiano.

La costante di Boltzmann k , benché sia sempre classificata come fondamentale, in realtà non è che il rimedio a un errore storico. Se Ludwig Boltzmann avesse svolto le sue ricerche prima di Fahrenheit e Celsius, si sarebbe riconosciuto che β è una base più naturale per una scala di temperatura, e magari ci saremmo abituati a esprimere le temperature in unità di $1/\text{joule}$, usando una scala in cui ai sistemi caldi corrispondono bassi valori di β e ai sistemi freddi alti valori di β .

Invece si era ormai affermata la convenzione secondo cui i sistemi caldi hanno temperatura maggiore di quelli freddi, ed era stato introdotto k , tramite la relazione $k\beta = 1/T$, per collegare la scala naturale di temperatura basata su β a quella convenzionale e profondamente radicata che si basa su T . Dunque la costante di Boltzmann non è che un fattore di conversione tra una scala convenzionale universalmente accettata e la scala che, con il senno di poi, la società avrebbe potuto adottare. Se si fosse scelto di usare β per misurare la temperatura, la costante di Boltzmann non sarebbe stata necessaria.

Ma concludiamo questa sezione in tono più ottimista. Abbiamo stabilito che la temperatura, e più precisamente β , è un parametro che esprime la distribuzione all'equilibrio delle molecole di un sistema fra i livelli energetici permessi. Uno dei sistemi che permettono di visualizzare tutto ciò con maggior immediatezza è il *gas perfetto* (o *ideale*), che immaginiamo come uno sciame caotico di molecole: alcune sono veloci, altre lente, e si muovono in linea retta finché, scontrandosi con un'altra molecola, ripartono in una direzione e con una velocità diverse. Le molecole tempestano le pareti di urti, producendo ciò che interpretiamo come pressione del gas.

Un gas è un insieme caotico di molecole (in effetti la parola «gas» deriva da «caos»). Sono caotiche tanto la distribuzione delle molecole nello spazio quanto la distribuzione delle loro velocità molecolari. Ogni valore della velocità corrisponde a una certa energia cinetica; perciò si può usare la formula di

Boltzmann per esprimere la distribuzione delle velocità delle molecole, tramite la loro distribuzione fra i livelli energetici traslazionali permessi, e per collegare la distribuzione delle velocità alla temperatura. La formula che ne risulta è detta *distribuzione di Maxwell-Boltzmann* delle velocità, poiché James Clerk Maxwell (1831–1879) la derivò per primo in modo leggermente diverso.

Quando si fanno i calcoli, si scopre che la velocità media delle molecole varia come la radice della temperatura assoluta: per esempio, la velocità media delle molecole d'aria in un giorno tiepido (25 °C,

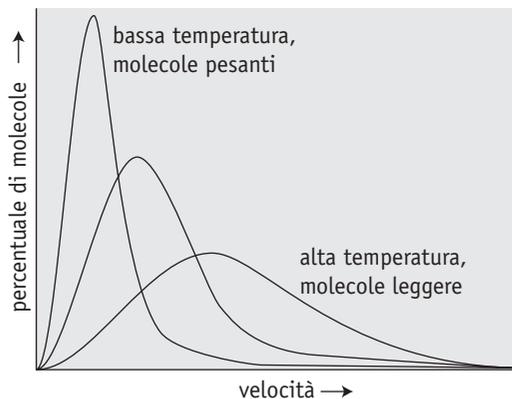


Figura 5 La distribuzione di Maxwell-Boltzmann per molecole di varie masse e a varie temperature. Si noti che le molecole leggere hanno velocità medie maggiori delle molecole pesanti. Questa distribuzione influisce sulla composizione dell'atmosfera dei pianeti, poiché le molecole più leggere (come l'idrogeno e l'elio) possono sfuggire e perdersi nello spazio.

298 K) è maggiore del 4% rispetto al valore corrispondente a un giorno freddo (0 °C, 273 K). Possiamo quindi concepire la temperatura come parametro rivelatore delle velocità medie delle molecole di un gas; a temperature alte corrispondono alte velocità medie, e viceversa (figura 5).

Una breve sintesi

A questo punto è opportuna qualche parola riassuntiva. Dall'esterno, dal punto di vista di un osservatore posizionato come sempre nell'ambiente, la temperatura è una grandezza che indica se due sistemi chiusi, posti a contatto tramite un confine diatermico, si troveranno in equilibrio termico (hanno la stessa temperatura) oppure si produrrà un cambiamento di stato (le temperature sono diverse) che proseguirà fino a quando le due temperature si livelleranno.

Dall'interno, dal punto di vista di un osservatore con microscopici occhi di falco, posizionato dentro il sistema e capace di rilevare la distribuzione delle molecole sui livelli energetici permessi, la temperatura è il parametro che da solo determina quelle popolazioni. Al crescere della temperatura questo osservatore vedrà che le popolazioni si espandono andando a occupare livelli energetici più alti, mentre al calare della temperatura le popolazioni si riassettano sui livelli meno energetici. Se si fissa un particolare valore della temperatura, la popolazione relativa di un dato stato varia esponenzialmente con l'energia dello stato.

Il fatto che i livelli più energetici si popolano al crescere della temperatura significa che aumenta il numero di molecole caratterizzate da un movimento (non soltanto traslatorio, ma anche rotatorio e vibratorio) sempre più vigoroso, oppure significa che gli atomi intrappolati nelle loro posizioni in un solido oscillano con più vigore attorno alla loro posizione media. La temperatura e l'agitazione vanno a braccetto.