

# Approfondimenti

Rinaldo Rui

ultima revisione:

15 luglio 2024

## 3 Secondo Principio della Termodinamica

### 3.8 Lezione #16

#### 3.8.4 Terzo Principio della Termodinamica (Enunciato di Nerst-Simon)

L'enunciato di Nerst-Simon del Terzo Principio della termodinamica è il seguente:

*La variazione di Entropia associata ad una trasformazione isoterma reversibile di un sistema tende a zero al tendere a zero della temperatura assoluta.* Possiamo facilmente riformulare la frase dicendo che “l'Entropia raggiunge un valore finito al tendere a zero della temperatura assoluta”. Il passo successivo è imporre che questo valore finito venga definito essere uguale a zero... (secondo la definizione di Max Plank, ma questo discorso riguarda la fisica statistica ed esula dai nostri compiti). Vi sono diversi modi di enunciare questo principio, quello appena enunciato maggiormente si avvicina all'approccio della Termodinamica classica in quanto si tratta sostanzialmente di un corollario del Teorema di Carnot da cui abbiamo ricavato

$$\frac{Q}{T} + \frac{Q_0}{T_0} \leq 0$$

con  $Q$  ( $Q_0$ ) il calore assorbito (ceduto) alla temperatura  $T$  ( $T_0$ ). Da qui si è ricavato il concetto di temperatura assoluta

$$T = -T_0 \frac{Q}{Q_0}$$

Immaginiamo ora di avere un frigorifero di Carnot che assorba calore infinitesimo da un sistema a  $T < T_0$ . L'equazione sopra trovata, scritta in forma differenziale diventa

$$T = -T_0 \frac{\delta Q}{\delta Q_0}$$

Ne consegue che per arrivare allo zero assoluto dobbiamo assorbire un calore  $\delta Q$  nullo dal sistema, ma se non assorbo calore dal sistema, come posso

abbassarne la temperatura? Vediamo allora due conseguenze dell'enunciato di Nerst-Simon: all'avvicinarsi a zero della temperatura assoluta l'Entropia del sistema risulta funzione solo della temperatura ed inoltre la capacità termica del sistema si annulla.

Al solito definiamo l'Entropia come funzione di due variabili  $S = S(T, X)$  con  $T$  la temperatura assoluta ed  $X$  una qualsiasi altra variabile. Dalla figura 1 osserviamo cosa succede nel caso (a)  $S(0, X_1) \neq S(0, X_2)$ , in cui l'Entropia abbia valori diversi a  $T = 0$  per diversi valori di  $X$ , e nel caso (b)  $S(0, X_1) = S(0, X_2) = S(0)$ , in cui l'Entropia abbia un unico valore a  $T = 0$ , indipendente da  $X$ . Nel caso (a) è possibile raggiungere lo zero assoluto

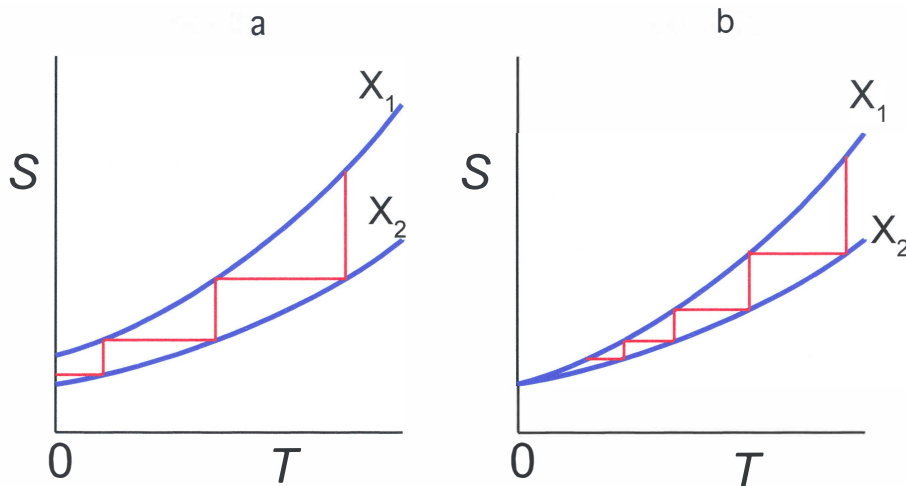


Figura 1: Come raggiungere la temperatura dello zero assoluto mediante trasformazioni isoterme reversibili <sup>1</sup>

attraverso un numero finito di trasformazioni reversibili (isoterme e adiabatiche), mentre nel caso (b) questo non è possibile perché avvicinandoci allo zero assoluto il calore assorbito (e la conseguente variazione di Entropia) durante l'isoterma diventa sempre più piccolo e sono necessari un numero infinito di trasformazioni. Pertanto, se assumiamo valido l'enunciato di Nerst-Simon

$$\lim_{T \rightarrow 0} [S(T, X_1) - S(T, X_2)] = \lim_{T \rightarrow 0} \Delta S = 0$$

ne consegue che  $T \rightarrow 0$  implica  $S \rightarrow cost$  e quindi

$$S(0, X) = S(0)$$

Si badi bene che questo risultato non implica assolutamente che  $S(0) = 0$  ma solo che  $\Delta S = 0$ . L'entropia, da un punto di vista classico, potrebbe avere un valore finito allo zero assoluto.

La capacità termica di una sostanza è definita da

$$C_X(T) = \left( \frac{\delta Q}{dT} \right)_X \leq \left( \frac{TdS}{dT} \right)_X = \left( \frac{dS}{d \log T} \right)_X$$

<sup>1</sup>Image from: "[Third law of thermodynamics](#)" by Adwaele. Licensed under CC BY-SA 3.0 via Commons

ma per  $T \rightarrow 0 \implies d \log T \rightarrow -\infty$  e per il III PTD deve essere  $dS = 0$  e quindi

$$C_X(0) = \lim_{T \rightarrow 0} \left( \frac{dS}{d \log T} \right)_X = 0$$

All'avvicinarsi a zero della temperatura assoluta non si può più scambiare calore con il sistema e pertanto, come già osservato poco fa, risulta impossibile diminuirne la temperatura togliendogli calore.

Paradossalmente, l'equazione di stato dei gas perfetti NON soddisfa il Terzo Principio della Termodinamica. Infatti abbiamo visto che

$$S(T, V) = n c_V \ln T + n R \ln V + c$$

il limite per  $T \rightarrow 0$  diverge ed  $S(0V) \rightarrow -\infty$ . Questo fatto non ci deve stupire in quanto sappiamo che il modello a gas perfetto non va bene a basse temperature dove tutti i gas tendono a liquefare e solidificare. Se un modello di sistema idrostatico viola il Primo o il Secondo Principio della Termodinamica, deve essere scartato, ma se viola il Terzo Principio allora possiamo solo constatare la limitata validità del modello stesso.