

TEMPERATURE INFERIORI A ZERO GRADI KELVIN

Risposta alla domanda posta su Quora, edizione italiana:

“Qual è la temperatura più bassa raggiunta? Possiamo raggiungere temperature inferiori allo zero Kelvin?”

Questa domanda ha suscitato un (piccolo) vespaio e fu accusata di essere priva di senso. Forse sono un'ottimista, ma sono convinto che in matematica e materie scientifiche non esistano domande onestamente poste che non hanno senso, a meno che chi pone le domande non faccia apposta a crearne di insensate. Ci sono domande magari mal espresse, ma le domande oneste non sono mai prive di senso.

Ci sono anche domande apparentemente insensate che danno l'impressione che chi le pone conosca già la risposta e si diverta a leggere le risposte per lo più sbagliate, che domande del genere suscitano. In questo caso, se le cose stavano così, chi ha posto la domanda si deve essere divertito abbastanza.

La domanda in esame, ad esempio, lascia sospettare che chi la pose sapesse benissimo che effettivamente è possibile raggiungere temperature inferiori allo zero Kelvin, e che la temperatura più bassa teoricamente raggiungibile (e quasi raggiunta) è $T = -\infty$.

Con questo avrei dato la mia risposta e potrei fermarmi qui.

Ma, a uso di chi conosce un poco di termodinamica e - non conoscendola- voglia sapere come si giunga a queste conclusioni, aggiungo che molto dipende dalla definizione che diamo di **temperatura**. *Non c'è un'unica definizione e si può dimostrare che le varie definizioni si sovrappongono solo in parte.* Quindi, nonostante la mia precedente “risposta”, è vero che William Thomson, il futuro Lord Kelvin, nel 1848, una volta perorata la causa di stabilire una scala universale delle temperature, definì la scala di temperatura che porta il suo nome basandosi, se non erro, sul fatto che il volume di un gas “perfetto” si contrae di $1/273$ per ogni grado centigrado, per cui a circa -273 gradi centigradi il volume del gas sarebbe zero. Così pure, è vero che hanno ragione coloro che, interpretando la temperatura come proporzionale all'energia cinetica delle particelle di un gas ideale, affermano che una volta che le particelle sono ferme, l'energia cinetica e quindi la temperatura valgono zero e più in basso non si possa andare. Hanno dalla loro parte Clausius, Maxwell e soprattutto Boltzmann (1871). Poco importa che la legge valga a rigore solo per i gas ideali, che sono un'astrazione, e la meccanica quantistica ci insegna che, a causa del principio di indeterminazione, le particelle non possono essere mai ferme o non possono mai avere

energia zero: resta sempre la cosiddetta energia di punto zero, che è comunque piccolissima. Poco importa, rispetto a quello che cercherò di spiegare in questo saggio.

Ci sono altre definizioni di temperatura e altri sistemi che non sono volumi di gas ideali.

Per esempio, si consideri un sistema costituito da N particelle che possono assumere solo due valori (o livelli) di energia, che chiameremo $(+ \epsilon/2)$ e $(- \epsilon/2)$. Si tratta naturalmente di un sistema microscopico, quantistico, nel senso che le particelle che cadono sotto i nostri sensi, per piccole che siano, possono sempre assumere un'infinità di valori o livelli di energia anche solo muovendo e ruotando a varie velocità e in varie direzioni. Quelle di cui ci occuperemo possono essere invece particelle elementari di spin $1/2$ immerse in un campo magnetico esterno, che possono solo orientarsi in senso parallelo o antiparallelo al campo magnetico. Ma che cosa è lo spin? Che cosa è il campo magnetico? Come mai il campo magnetico agisce sullo spin? Non è necessario andare in questi dettagli. Basti sapere che nel sistema che consideriamo ci sono N particelle, ciascuna delle quali può assumere solo due valori di energia, come una moneta lanciata che non sia rimasta in equilibrio di taglio, può darci solo i valori Testa o Croce.

Il concetto successivo riguarda la famigerata **entropia**. Anche per essa esistono diverse definizioni, che sono solo in parte sovrapponibili. In **termodinamica classica**, la variazione di entropia S , ΔS , è definita come $\Delta Q/T$, assumendo che T (la Temperatura) sia già nota. La Q è la quantità di calore del sistema, che in sistemi ove non ci siano altre sorgenti di energia coincide con la U , energia interna del sistema. Ma così facendo, $T = \Delta U/\Delta S$, e passando al limite, senza insistere sul rigore matematico, T è definita come la derivata di U rispetto ad S .

La seconda definizione di entropia, che proviene dalla meccanica statistica, è che l'entropia è data dal **logaritmo** del "volume dello spazio delle fasi accessibile al sistema". Nel nostro caso possiamo limitarci a dire che l'entropia di uno stato di un sistema è data dal **logaritmo** del numero di modi in cui quello stato può essere realizzato.

Se questa frase appare oscura si supponga di effettuare N lanci di una moneta e di chiamare "stato" del sistema un risultato in cui ci sono n croci e $N-n$ teste. Questo stato può essere realizzato in vari modi, con una probabilità P che è data dalla cosiddetta distribuzione binomiale:

$$P = \frac{N!}{n! (N - n)!}$$

L'entropia del sistema in esame sarà quindi

$$S = k \ln\left(\frac{N!}{n!(N-n)!}\right)$$

In cui k è una opportuna costante, la costante di Boltzmann, per darci le dimensioni fisiche e la grandezza giusta dell'entropia. Perché occorre il logaritmo? Perché se si suppone di combinare due sistemi, uno dei quali ha N_1 modi di realizzarsi e l'altro N_2 modi, il sistema combinato avrà $N_1 \times N_2$ modi di realizzarsi. Invece, per motivi termodinamici, noi vogliamo che l'Entropia sia una grandezza "additiva". Utilizzando il logaritmo, l'entropia del sistema dato dai due sistemi combinati sarà $\log N_1 + \log N_2$, diventando così una grandezza additiva. Si noti che a questa formula Boltzmann non ci arrivò in quattro e quattr'otto, ma ci lavorò a lungo, e la formula è incisa sulla sua lapide, a Vienna. Dimostrarne l'equivalenza con la definizione termodinamica di entropia non è un concetto del tutto immediato.

Il classico testo Americano noto come Halliday & Resnick, dà un esempio di come le due definizioni, termodinamica e statistica siano compatibili (Esempio 22-10).

Egli utilizza la formula che dà il lavoro W necessario per far passare un volume di gas (ideale) da un volume iniziale V_i ad uno finale V_f , utilizzando l'equazione di stato per i gas ideali, $P = nRT/V$ ed eseguendo l'integrale del lavoro totale $W = \int PdV$, da cui:

$$W = nRT \ln \frac{V_f}{V_i}$$

Se invece si vuole calcolare l'entropia del processo, assumendo però che si tratti di una libera espansione adiabatica e isoterma, cioè con T costante, l'integrale

$$\Delta S = \int_i^f \frac{dQ}{T} = \frac{1}{T} \int_i^f dQ$$

Può essere calcolato utilizzando il fatto che in un processo isoterma

$$\int_i^f dQ = \int_i^f dW$$

Da cui,

$$(i) \quad \Delta S = nR \ln \frac{V_f}{V_i}$$

Supponiamo di avere un contenitore diviso da una partizione e che in una parte ci siano N molecole di gas. Prima di rimuovere la partizione, se le molecole hanno un volume V_m molto piccolo rispetto a V_i , il volume iniziale, ciascuna potrà trovarsi in una qualunque delle porzioni V_i/V_m del volume iniziale. Introducendo N molecole a caso nel volume iniziale e trascurando la probabilità che due molecole finiscano nello stesso V_m è evidente una certa distribuzione di N molecole avrà un numero di modi $M_i = (V_i/V_m)^N$ di realizzarsi (ognuna delle N molecole potrà andare in uno dei V_i/V_m volumetti V_m). Rimossa la partizione, ogni distribuzione finale di molecole avrà a sua volta il suo numero di modi $M_f = (V_f/V_m)^N$ di realizzarsi.

Il rapporto di modi possibili tra la configurazione finale e la configurazione iniziale sarà:

$$\frac{M_f}{M_i} = \left(\frac{V_f}{V_i}\right)^N$$

Se ora prendiamo il logaritmo di questa espressione e moltiplichiamo per la costante di Boltzmann k , tenendo conto del fatto che $N = n N_A$ ove n è il numero di moli e N_A è il numero di Avogadro, e $k N_A$ è la costante universale R , otteniamo che

$$k \ln \left(\frac{M_f}{M_i}\right) = k (nN_A) \ln \left(\frac{V_f}{V_i}\right) = nR \ln \left(\frac{V_f}{V_i}\right)$$

Cioè la stessa equazione (i) per l'aumento di entropia in una libera espansione isoterma e adiabatica.

In conclusione l'entropia termodinamicamente definita può essere interpretata come il logaritmo del numero di modi disponibili al sistema per raggiungere un dato stato, che è quel che si voleva (di)mostrare.

Vediamo ora la curva $U(S)$. Intanto è chiaro che tanto il sistema in cui tutte le particelle sono nello stato superiore, quanto quello in cui tutte sono nello stato inferiore hanno entropia = 0. Infatti c'è un solo modo di avere quei due stati: tutte le particelle devono avere la stessa energia, $(-\epsilon/2)$ o $(+\epsilon/2)$. E sappiamo che $\log(1) = 0$.

In quanto all'entropia degli stati intermedi (simile al logaritmo della probabilità dei nostri N lanci di monete) possiamo anche esprimerla in termini dell'energia degli stati intermedi, perché vogliamo la funzione $S(U)$.

Chiamiamo n_2 il numero di particelle con energia $\epsilon/2$ e n_1 il numero di particelle con energia $(-\epsilon/2)$. Ricordando che $n_1 + n_2 = N$, e considerando che $U = (\epsilon/2)(n_2 - n_1) = (\epsilon/2)(N - 2n_1)$, cosicché $n_1 = (N/2) - U/\epsilon$ la nostra $P = N! / ((n_1!(N-n_1)!)$, identificando n con n_2 , diventa

$$P = \frac{N!}{\left(\frac{N}{2} - \frac{U}{\epsilon}\right)! \left(\frac{N}{2} + \frac{U}{\epsilon}\right)!}$$

(o comunque lo deve diventare a meno di errori ed omissioni).

Per disegnare la curva occorre un'espressione che trasformi i fattoriali in qualcosa di più maneggevole, anche se inesatto. James Stirling (1692-1770) produsse una sua formula che all'inizio constava di due termini e adesso ne include quanti si vuole, coinvolgendo i numeri di Bernoulli e via dicendo. Ma qui stiamo parlando di statistica grossolana, e ci basta il primo termine.

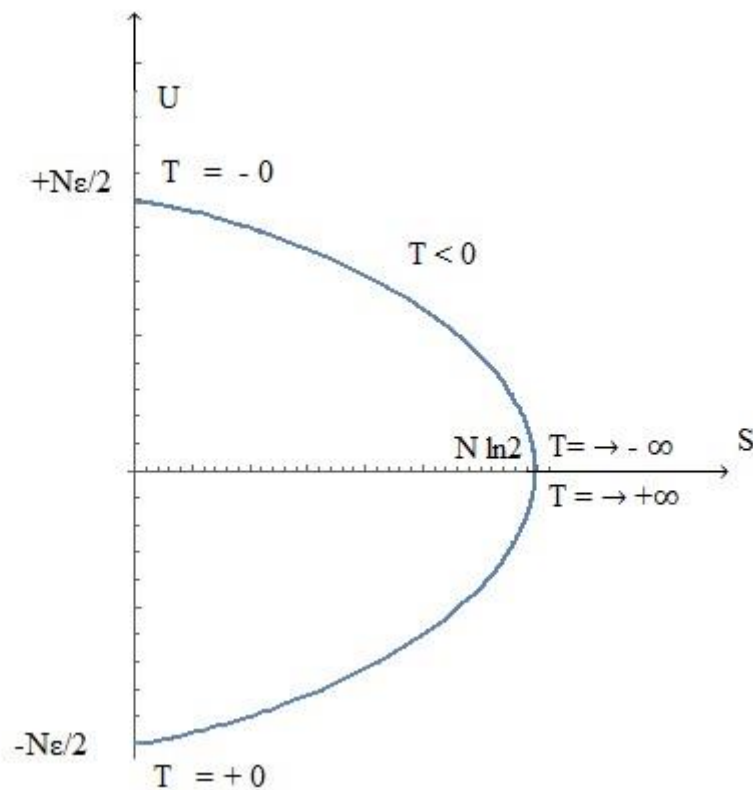
Stirling pensò:

$\log(M!) = \text{Somma (logaritmi dei numeri da 1 a M)} = (\text{o quasi}) = \text{Integrale dei logaritmi da 1 a M}$. L'integrale si fa subito per parti, ed è $M \log M - M$, ma per poco che M sia grande, ci basta il primo termine, $M \log M$.

Quindi, introducendo $x = 2U/(N\varepsilon)$, e ricordando che S è il $\log(P)$, a meno di una costante, si ha:

$$S = N \left[\ln 2 - \frac{1}{2}(1-x) \ln(1-x) - \frac{1}{2}(1+x) \ln(1+x) \right]$$

Se facessimo il diagramma di questa formula avremmo la funzione $S(U)$. Noi vogliamo invertirla per ottenere la $U(S)$. Graficamente, è facile: basta ruotare di 90° in senso orario il diagramma, e il gioco è fatto.



La curva è relativamente semplice, e è definita solo per la parte positiva di S , che sappiamo essere un logaritmo, definito solo per argomenti positivi (nel campo reale!). Se mi si fa l'onore di credermi, ne risulta una curva assai simile a una mezza ellisse, che inizia a $(U = N\varepsilon/2 \text{ per } S=0)$, scende a incrociare **verticalmente** l'asse $U=0$ nel punto $S = N \ln 2$ (si ponga $x = 0$ per verificare), e ritorna sotto l'asse S verso l'asse U negativo, fino a terminare a $U = -N\varepsilon/2 \text{ per } S = 0$.

La funzione $S(U)$ aveva un massimo con derivata nulla sull'ordinata $U=0$, come si verifica rapidamente, ma la sua interpretazione era più difficile. Qui, invece, la funzione $U(S)$ incrocia verticalmente l'asse S , ma, come vedremo subito, la sua interpretazione è più semplice matematicamente, anche se fisicamente non immediata.

Infatti la derivata $T = dU/dS$ parte da $U = N \epsilon/2$ per $S=0$, dove vale 0, perché al punto di partenza la curva ha un massimo. **Procedendo al crescere di S , T è una temperatura negativa in quanto U decresce al crescere di S .** Poiché la tangente della curva al punto incrocio con S è verticale, qui la **$T = -\text{Infinito}$** , valore raggiungibile ad esempio se riusciamo a allineare metà delle particelle in un senso e metà nell'altro rispetto al campo magnetico (ciò che penso sia già stato fatto, anche se non posso garantirlo).

Se invece percorriamo il ramo inferiore della curva, partendo da $(0, -N \epsilon/2)$ - e qui abbiamo di nuovo $T=0$ - tanto S quanto U crescono insieme, la derivata è positiva e quindi la temperatura è positiva, fino a diventare infinita positiva all'incrocio con l'asse S , dove si salda al ramo superiore della curva con valore **$T=+\text{infinito}$** al di sotto dell'asse S e al tempo stesso **$T=-\text{Infinito}$** al di sopra.

Si noti che il segno di T non dipende dal senso in cui percorriamo i due rami della curva. Esso è negativo se le due variabili sono discordi: temperatura negativa vuol dire che quando S cresce U decresce o viceversa.

ILLUSTRAZIONE ELEMENTARE DEL CONCETTO DI TEMPERATURA NEGATIVA.

Facciamo un semplice esempio, di 10 entità che possono avere ciascuna l'energia $E = 1$ (tondini rossi) o $E = -1$ (tondini neri) in unità appropriate. In altre parole, ogni entità può accedere solo a due livelli di energia. Solo le particelle elementari o le entità quantistiche possono avere questa prerogativa. Una particella classica, anche piccola, ha stati praticamente infiniti di posizione, velocità e rotazione. Supponiamo inoltre che ci siano modi per trasformare un tondino nero in un tondino rosso e viceversa, aggiungendo o sottraendo la quantità appropriata di energia (2 unità).

Se le entità sono in numero di dieci e assegniamo "il valore di energia" 1 alle entità rosse e -1 alle entità nere, vediamo che il sistema a dieci particelle può avere 11 valori di energia totale, che vanno da 10 a -10, a partire da uno stato con dieci entità rosse e termina con uno stato di dieci entità nere. Elenchiamo le energie e le entropie di ogni stato a partire da quello con la maggiore energia:

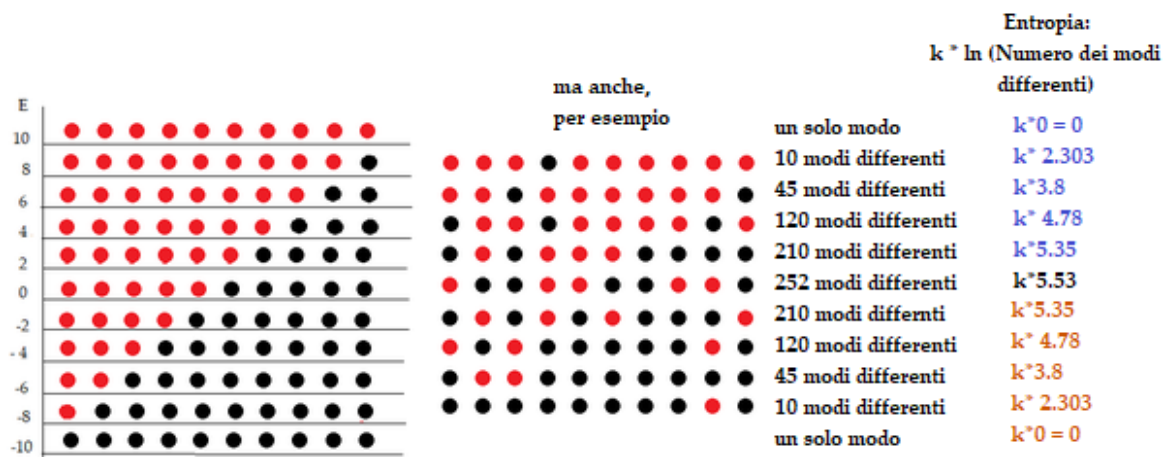


Fig.1

L'entropia di ogni stato è data, come vuole Boltzmann, dalla formula $S = k \cdot \log(N)$, cioè dalla costante di Boltzmann, che dà all'entropia le dimensioni classiche (Energia / Temperatura), moltiplicate per il logaritmo naturale di N, il numero di possibili combinazioni di entità equivalenti alla stessa energia totale. La colonna "**ma anche**" fornisce un esempio di come la stessa energia possa essere data da una diversa distribuzione dei tondini rossi e neri. Cioè, per $E = 0$, viene fornito solo un altro esempio tra 252 diverse distribuzioni di 5 tondini rossi e 5 tondini neri.

Il **numero di modi** è dato dalle permutazioni dei dieci tondini, diviso per le permutazioni tra loro degli n tondini rossi e per le permutazioni dei $(10-n)$ tondini neri assumendo che le "entità" non siano distinte, che nel nostro caso dà: $N = 10! / (n! (10-n)!)$

Usando i dati della Fig. 1, possiamo quindi fare un diagramma discreto della curva Energia-Entropia.

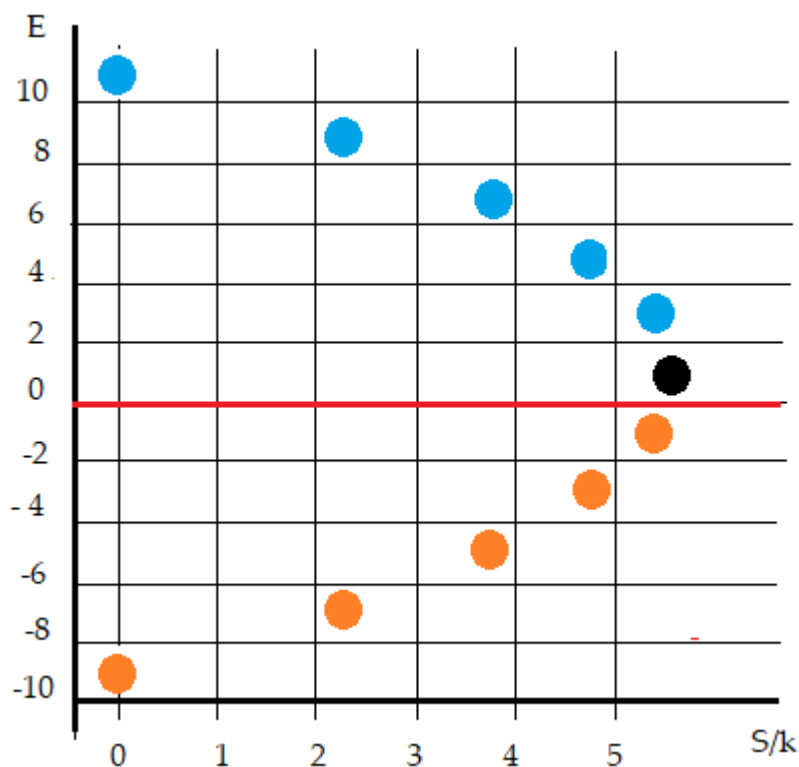


Fig.2

E ora il gran finale: come calcoleremo la temperatura di uno stato $U(S)$? Essa è la derivata della funzione in quel punto, che in un diagramma appare come la tangente in quel punto.

Come sappiamo dalla termodinamica classica (ad esempio: E. Fermi, *Termodinamica*, p.95 (1962):

$$dU = TdS - pdV$$

Qui assumiamo che non ci sia variazione di volume, la trasformazione (dal tondino rosso al tondino nero e viceversa) è microscopica e dovrebbe essere reversibile, e U è per noi E , differenziale esatto. Perciò:

$$T \text{ (Kelvin)} = dE / dS$$

Esistono diversi modi per calcolare le derivate in un diagramma discreto. Ma comunque, quello che ci interessa è un risultato qualitativo. Ora, quello a cui ricorreremo come approssimazione sarà il "rapporto incrementale" $\Delta E / \Delta S$, invece che il suo limite, che è la derivata prima. (Si potrebbe anche ricordare il nostro sistema assume solo valori discreti e quindi l'approssimazione sta proprio nell'utilizzare la derivata di un funzione che sarebbe discontinua, ma che noi, per motivi di comodo, assumiamo sia continua).

I. Si consideri il braccio discendente (blu).

Ad esempio, nello stato di energia totale 2, noi assumeremo $(\Delta E (2)) = E (0) - E (4) = -4$; $(\Delta S(2)) = S (0) - S (4) = (5,53-4,78) * k = 0,75 * k$

La temperatura in GRADI KELVIN, $T (E = 2)$ è quindi uguale a $\Delta E / \Delta S = - 5,33 \text{ Kelvin} * (\text{unità di energia}) / k$, molto grande e negativa. Per avere un'idea, possiamo notare qui che $1 / k = 11,6 \cdot 10^3 \text{ K} / \text{eV}$, e se E si misura in eV, $T = - 62000 \text{ K}$. Non male, per una temperatura negativa. Ma questo non sorprende: per $E = 0$, $\Delta S = 0$ e la sua derivata $T = - \text{infinito}$, perché $\Delta S = 0$ (infatti, è $T = - \text{infinito}$ se proveniamo dal ramo blu e $T = \text{infinito}$ se proveniamo dal ramo arancione). Si vede bene del resto che la tangente è verticale e la derivata è quindi infinita.

Nei sistemi classici, l'entropia, cioè il disordine, cresce con l'aumentare dell'energia. In questo mini-modello del sistema quantistico, tuttavia, l'energia può diminuire all'aumentare dell'entropia, il che produce una derivata e quindi una temperatura negativa.

II. Nel braccio ascendente, in arancione, la temperatura è positiva, poiché l'entropia cresce con l'energia, fino a raggiungere una temperatura = + infinito per $E=0$.

Il problema è che, con queste definizioni di temperatura ed entropia, come si vede dal diagramma, gli stati di temperatura negativi (blu) hanno un'energia maggiore rispetto agli stati di temperatura positivi (arancioni), cioè si contraddice l'interpretazione originale della temperatura.

Spero che questo mini-modello aiuti a capire altre spiegazioni più specializzate disponibili su Quora, Wikipedia o il Web.

CONCLUSIONE

La Temperatura fu inventata anticamente per indicare in che senso fluisce la quantità di calore. Qui notiamo che questa definizione non vale, perché gli stati con temperatura negativa (ramo superiore della curva) hanno energia maggiore di quelli con temperatura positiva. Se mettessimo a contatto due sistemi del genere, uno a temperatura negativa e uno a temperatura positiva, il calore fluirebbe dalle basse alle alte temperature (Sarebbe violato il principio di Clausius??) Ma questo tradimento delle origini porta con sé molti vantaggi, per cui il concetto di temperatura negativa è oggi mantenuto.

E quali sarebbero questi vantaggi? Il concetto di temperatura negativa è utilizzato nella teoria dei Laser (anche se c'è chi obietta almeno in parte a questa interpretazione), dei sistemi di spin nucleari (risonanza magnetica nucleare), del moto di vortici bidimensionali e di altri sistemi più avanzati. Tutti, come si è detto, sono sistemi quantistici, e quindi abbastanza lontani dall'esperienza quotidiana. Ma i laser non sono ignoti al pubblico e i sistemi di spin nucleari potranno essere una variazione proficua sul tema della **risonanza magnetica nucleare**. In ogni caso dire che le temperature negative sono un non senso solo perché non le conosciamo, non è un atteggiamento molto intelligente. Il progresso in scienza lo si è quasi sempre ottenuto andando contro il "senso comune".

Spero che quanto sopra sia utile a qualcuno e quelli che già conoscono il problema sappiano correggere i miei errori.

