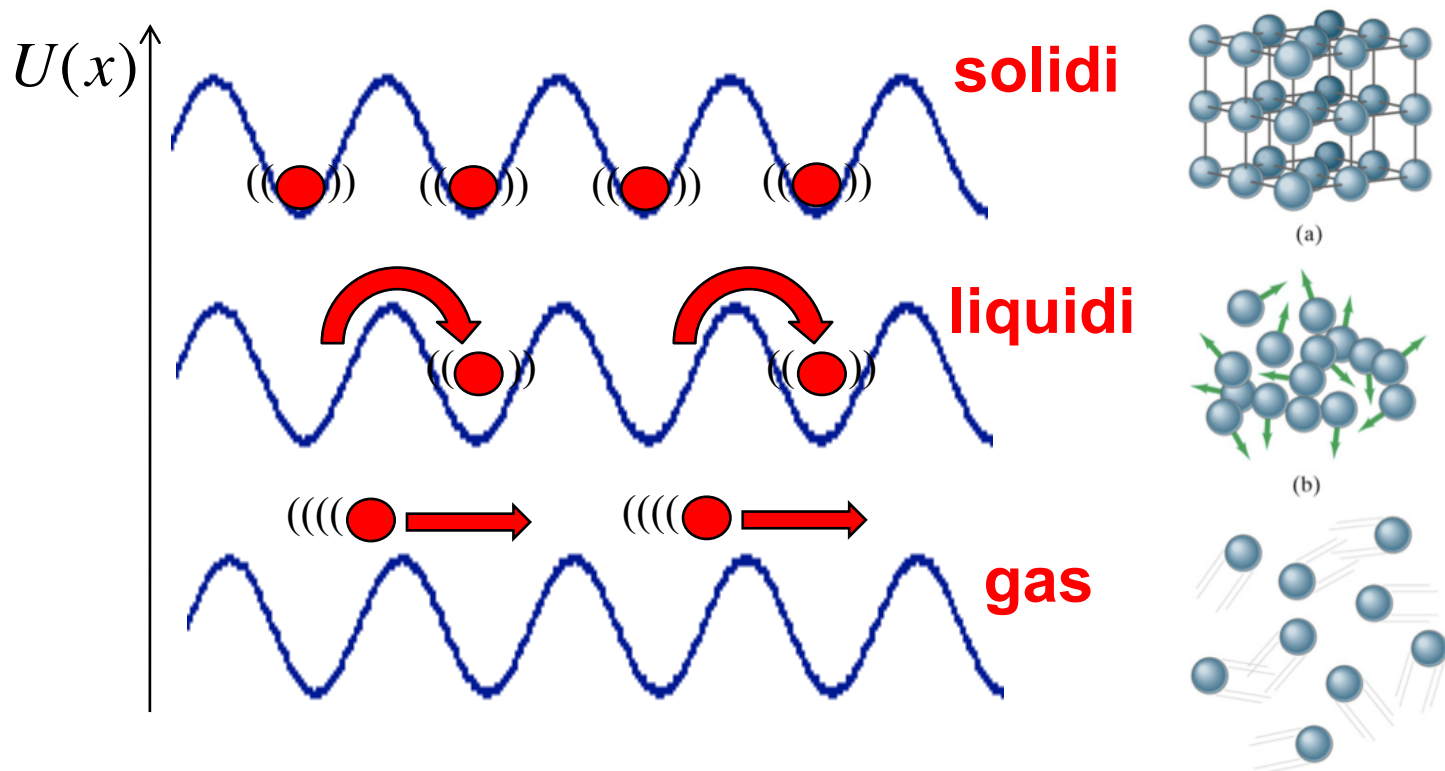


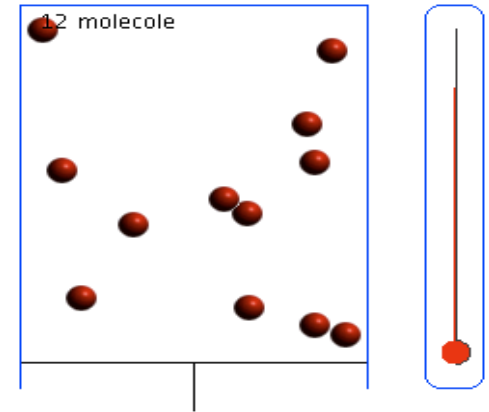
La Temperatura

La teoria atomica ci permette di affermare che la temperatura è una **proprietà emergente** legata alla **vibrazione** o al **movimento** dei miliardi di atomi e di molecole di cui sono costituite le sostanze solide, liquide o gassose. Questo significa **che i singoli atomi non sono caldi o freddi**, ma si limitano a muoversi o vibrare ad una certa velocità: maggiore è questa velocità, maggiore sarà la temperatura misurata come **effetto collettivo** emergente dal moto atomico.



Leggi dei Gas Perfetti

Si dicono **perfetti o ideali** quei gas che (1) **non sono troppo densi** (cioè con pressioni non molto alte, dell'ordine di un'atmosfera circa), che (2) **non sono vicini al punto di liquefazione** e per i quali (3) **si trascurano le interazioni tra le molecole**. In generale immagineremo che il gas perfetto sia racchiuso in un **contenitore** a temperatura e pressione controllate, il cui volume può essere fatto variare per mezzo di un **pistone mobile**.



Robert Boyle
(1627-1691)

LEGGE DI BOYLE

Il volume V di un gas è inversamente proporzionale alla pressione P ad esso applicata quando la temperatura T è mantenuta costante, cioè:

$$PV \propto \text{cost} \quad [T \text{ costante}]$$



Jacques Charles
(1746-1823)

LEGGE DI CHARLES

Il volume V di un gas è direttamente proporzionale alla temperatura T quando la pressione P è mantenuta costante, cioè: $V \propto T$ [P costante]



Joseph Gay-Lussac
(1778-1850)

LEGGE DI GAY-LUSSAC

La pressione P di un gas è direttamente proporzionale alla temperatura assoluta T quando il volume V è mantenuto costante, cioè: $P \propto T$ [V costante]

La Legge dei Gas Perfetti

Le tre leggi dei gas appena viste sono state ricavate tenendo costante una delle tre variabili di stato P , V e T e studiando la relazione tra le altre due. E' utile a questo punto combinare queste tre leggi in **un'unica equazione generale** (l'equazione di stato dei gas perfetti) che esprima la variazione di ciascuna variabile rispetto alle altre due e che dovrà essere del tipo $PV \propto T$, dovendosi ovviamente ridurre alle tre leggi dei gas qualora si mantenga costante una delle tre variabili.

Per ricavare il **coefficiente di proporzionalità** che lega il prodotto PV alla temperatura T occorre prendere in considerazione la quantità di gas coinvolta: sappiamo infatti che, ad esempio, il volume V di un palloncino aumenta se vi viene soffiata aria all'interno ed esperimenti accurati mostrano che, a P e T costanti, tale volume è direttamente proporzionale alla **massa** m del gas, dunque si può scrivere: $PV \propto mT$



A questa relazione di proporzionalità manca però ancora una **costante** che la trasformi in una equazione esatta, costante che sperimentalmente risulta essere la stessa per tutti i gas se invece della massa m si usa il cosiddetto “numero di moli” del gas. Una **mole**, detta anche *grammo-molecola* (e abbreviata in “*mol*”), è definita come la quantità di sostanza che contiene tanti atomi o molecole quante ve ne sono in 12 grammi di carbonio 12 (la cui massa, come sappiamo, è esattamente di 12 u). In altre parole, *1 mole è l'equivalente in grammi della massa molecolare di una sostanza espressa in unità di massa atomica*: ad esempio, 1 *mol* di idrogeno gassoso (H_2) ha una massa (detta *massa molare*) pari a 2.0 g perché la massa molecolare dell'idrogeno gassoso è di 2.0 u (in quanto ogni molecola di H_2 contiene due atomi di idrogeno, ciascuno di massa 1.0 u).

La Legge dei Gas Perfetti

Ricorderete che la mole è l'unità di misura fondamentale della quantità di sostanza nel Sistema Internazionale (SI). In generale, il **numero di moli** n , in un dato campione di sostanza pura, è uguale alla massa in grammi divisa per la sua massa molare, ovvero per la sua massa molecolare espressa in grammi su mole:

$$n(\text{mol}) = \frac{\text{massa (grammi)}}{\text{massa molare (g / mol)}}$$

Quindi, ad esempio, il numero di moli in 132 g di anidride carbonica CO₂ (sapendo che 1 mol di CO₂ ha una massa di [12+(2*16)] = 44 g) sarà:

$$n = \frac{132\text{g}}{44\text{g/mol}} = 3.0\text{mol}$$

Utilizzando il concetto di numero di moli possiamo quindi, finalmente, scrivere **l'equazione di stato dei gas perfetti** esplicitando il coefficiente di proporzionalità:

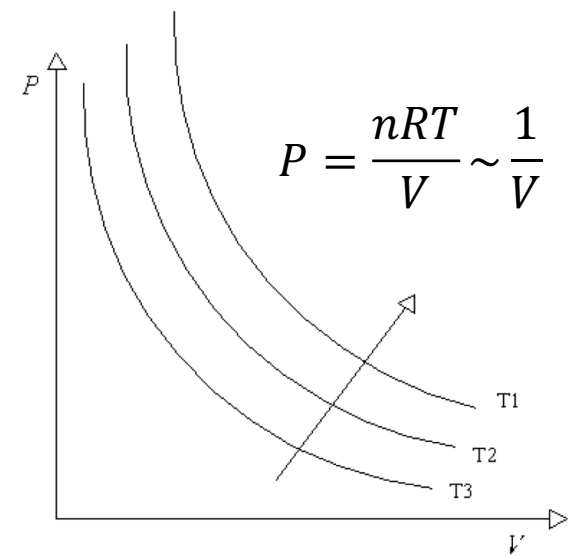
$$PV = nRT$$

dove n è appunto il numero di moli ed R è la cosiddetta **costante universale dei gas**, il cui valore è sperimentalmente uguale per tutti i gas e pari, nel Sistema Internazionale, a:

$$R = 8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$$

La Legge dei Gas Perfetti

La **legge dei gas perfetti** $PV = nRT$ può essere graficamente visualizzata nel diagramma $P=f(V)$ come una serie di *rami di iperboli equilatera traslate per temperature crescenti*. Essa è certamente uno strumento utilissimo nella risoluzione di moltissimi problemi riguardanti i gas, a patto di tenere conto che la temperatura T va sempre espressa in gradi **Kelvin** (K) e che la pressione P deve sempre essere quella **assoluta** (cioè la somma della pressione relativa e di quella atmosferica). A questo proposito è anche utile definire le cosiddette “*condizioni standard*” (indicate con la sigla STP), che sono $T = 273\text{K}$ (0°C) e $P = 1\text{atm} = 1.013 \cdot 10^5 \text{N/m}^2 = 101.3\text{kPa}$.



Esempio

Usiamo la legge dei gas perfetti per determinare il **volume di una mole** di un gas qualsiasi in condizioni standard, assumendo che si comporti come un gas perfetto. Risolvendo l'equazione $PV = nRT$ rispetto a V otteniamo immediatamente:

$$V = \frac{nRT}{P} = \frac{(1.00\text{mol})(8.314\text{J/mol}\cdot\text{K})(273\text{K})}{(1.013 \cdot 10^5 \text{N/m}^2)} = 22.4 \cdot 10^{-3} \text{m}^3$$

ed essendo un litro pari a $1\text{L} = 1000 \text{cm}^3 = 1 \cdot 10^{-3} \text{m}^3$, allora **1 mol di un gas qualsiasi ha un volume di 22.4 L** in condizioni standard.

Il Numero di Avogadro

L'evidenza sperimentale che la costante dei gas R sia uguale per tutti i tipi di gas si traduce nel fatto, molto importante, che **volumi uguali di gas, alla stessa pressione e temperatura, contengono lo stesso numero di molecole**: questa proprietà fu ipotizzata per la prima volta nel 1811 dallo scienziato italiano **Amedeo Avogadro**, il quale la ricavò considerando che (1) dall'equazione di stato dei gas perfetti, se R è universale, si deduce che due gas con lo stesso numero n di moli (ed uguale P e T) hanno lo stesso volume, e anche che (2) dalla definizione di mole si ricava che il numero di molecole in una mole deve essere lo stesso per tutti i gas.



Amedeo Avogadro
(1776-1856)

In suo onore, il numero di molecole (o di atomi) in una mole viene detto appunto “**numero di Avogadro**”, indicato con N_A , anche se egli non riuscì a determinarne con precisione il valore. Solo nel XX secolo si riuscì a farlo e oggi il **valore comunemente accettato** del numero di Avogadro è:

$$N_A = 6.02 \cdot 10^{23} \quad [molecole/mole]$$

Inoltre, poichè il numero totale N di molecole di un gas è evidentemente uguale al numero n di moli moltiplicato per il numero di Avogadro N_A , cioè $N = nN_A$, possiamo **riscrivere la legge dei gas perfetti** in termini del numero di molecole presenti nel gas:

$$PV = nRT = \frac{N}{N_A} RT \rightarrow PV = NkT$$

dove si è introdotta la celebre **costante di Boltzmann** k (dal nome del fisico austriaco *Ludwig Boltzmann*), pari a:

$$k = R/N_A = [8.314 \text{ J}/(mol \cdot K)]/[6.02 \cdot 10^{23} /mol] = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$$



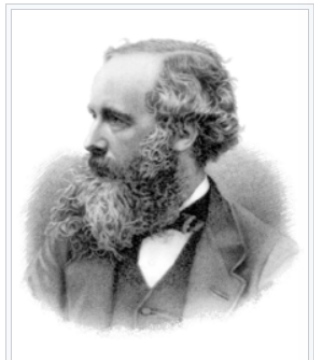
Ludwig Boltzmann
(1844-1906)

Teoria Cinetica dei Gas

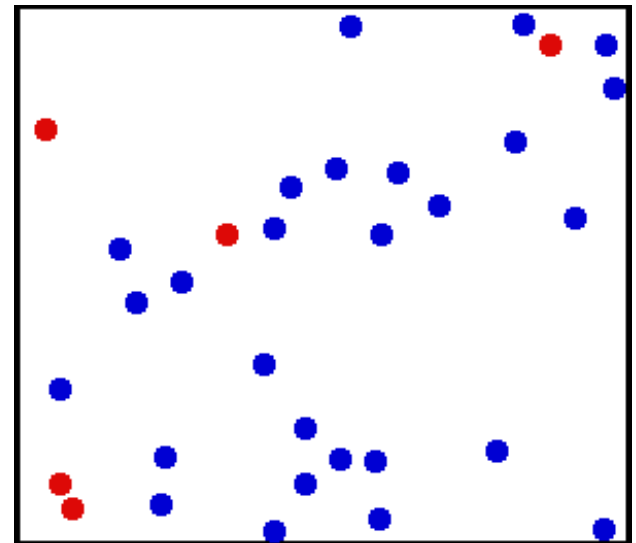
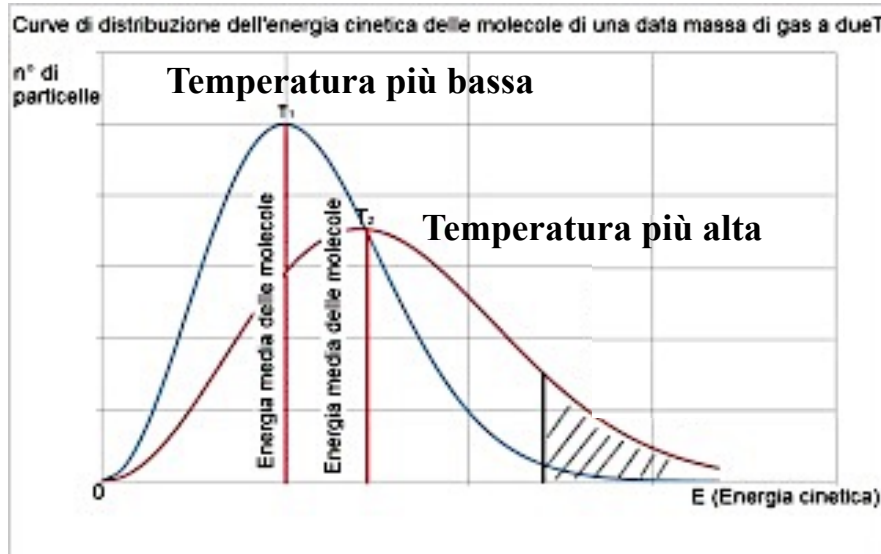
La “teoria cinetica” di Maxwell, a partire da alcune *ipotesi semplificative* sul comportamento dei gas, riesce a ricavare una **relazione della massima importanza che lega l’energia cinetica media (microscopica) delle molecole di un gas alla sua temperatura assoluta (macroscopica)**:

$$\bar{E}_c = \frac{1}{2} m \overline{v^2} \rightarrow \bar{E}_c = \frac{3}{2} kT$$

Essa ci conferma quantitativamente, come già avevamo intuito qualitativamente, che **l’energia cinetica media di traslazione delle molecole in moto casuale in un gas perfetto è direttamente proporzionale alla temperatura assoluta del gas**. In altre parole, più alta è la temperatura, più velocemente si muoveranno, in media, le molecole (di fatto le velocità delle singole molecole cambiano di continuo, ma seguono la cosiddetta “**distribuzione statistica di Maxwell-Boltzmann**”, mostrata nella figura qui sotto, la cui forma cambia appunto con la temperatura).



James C. Maxwell
1859



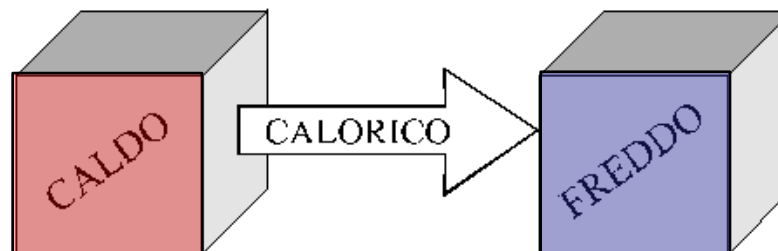
Equilibrio Termico e Calore

Abbiamo visto che la possibilità di misurare la temperatura di un oggetto con un termometro è legata all'evidenza sperimentale che, quando due corpi a diverse temperature vengono posti a contatto, essi raggiungeranno dopo un po' di tempo la stessa temperatura: quando ciò avviene diciamo che i due corpi hanno raggiunto **l'equilibrio termico**.



Quando mettiamo una pentola piena d'acqua su un fornello acceso, sappiamo che il calore in qualche modo “**fluisce**” spontaneamente dalla fiamma del fornello, più calda, all'acqua della pentola, più fredda, finchè la temperatura di quest'ultima non diventa sufficiente a portarla all'ebollizione. Dunque, la temperatura sembra essere una misura del calore... **ma cos'è esattamente il calore?**

Poichè esso sembra fluire dai corpi più caldi a quelli più freddi (dal fornello alla pentola, dal Sole alla Terra, dal nostro corpo al termometro per la febbre), nel XVII-XVIII secolo si pensava che esso fosse appunto una sostanza fluida, chiamata **fluido “calorico”**, che con la sua minore o maggiore concentrazione era responsabile della diversa temperatura dei corpi: si credeva che quando due corpi, con temperature diverse, vengono messi a contatto, il calorico passasse da quello in cui era più concentrato all'altro, fino a trovare una **condizione di equilibrio** ad una concentrazione di fluido calorico intermedia. Il problema era che però **non si riusciva in alcun modo a individuare sperimentalmente tale fluido!**



Il Calore

Nel corso dell'800 cominciò invece a diffondersi l'idea (stavolta corretta) che il calore fosse una delle forme con cui i corpi si scambiano energia: si capì infatti che, come il lavoro, **anche il calore poteva essere considerato energia in transito** da un corpo all'altro. Mentre però il lavoro può essere considerato un **trasferimento di energia ordinato** (potremmo paragonarlo all'azione di un esercito che avanza, che ha un moto e una forza di impatto ben direzionata), il quale si traduce in un aumento dell'energia cinetica o potenziale complessiva (macroscopica) degli oggetti coinvolti, il calore corrisponde a un **trasferimento di energia disordinato** (paragonabile all'azione di una folla, dove gli individui si muovono ciascuno in una direzione diversa), che si traduce in un aumento dell'energia cinetica o potenziale (microscopica) delle particelle che costituiscono gli oggetti stessi!



Prima che l'idea del calore come scambio di energia si affermasse, il calore veniva misurato in funzione della sua capacità di innalzare la temperatura dell'acqua: si era introdotta infatti la **caloria (cal)**, definita come **la quantità di calore necessaria ad innalzare la temperatura di 1 grammo d'acqua da 14.5°C a 15.5°C**.

Osservazione 1: la quantità di calore necessaria per innalzare la temperatura di 1 grammo d'acqua in generale cambia leggermente con la temperatura, ma poichè nell'intervallo 0-100°C la differenza è inferiore all'1%, di solito si può trascurare tale effetto nella maggioranza dei casi.

Osservazione 2: spesso, invece della caloria, si utilizza la kilocaloria (kcal), che equivale a 1000 calorie; quindi 1 kcal è il calore necessario a innalzare 1 kg di acqua di 1°C. Talvolta la kilocaloria è chiamata Caloria (con la "C" maiuscola), o "grande caloria", ed è l'unità di misura con cui ancora oggi viene specificato il valore energetico dei cibi.

