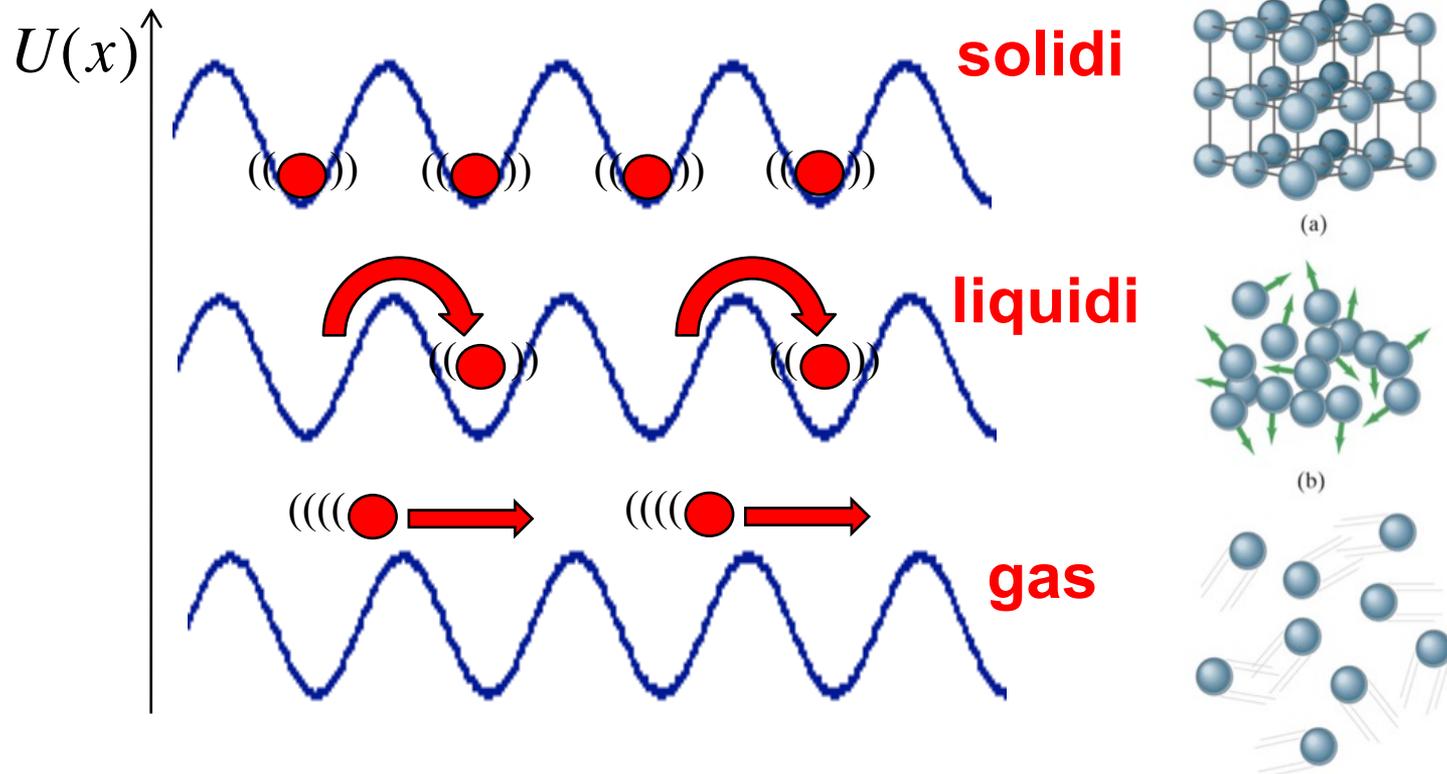


La Temperatura

Abbiamo visto che la teoria atomica ci permette di affermare che **la temperatura è una proprietà macroscopica emergente** legata alla **vibrazione** o al **movimento** dei miliardi di atomi o 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.

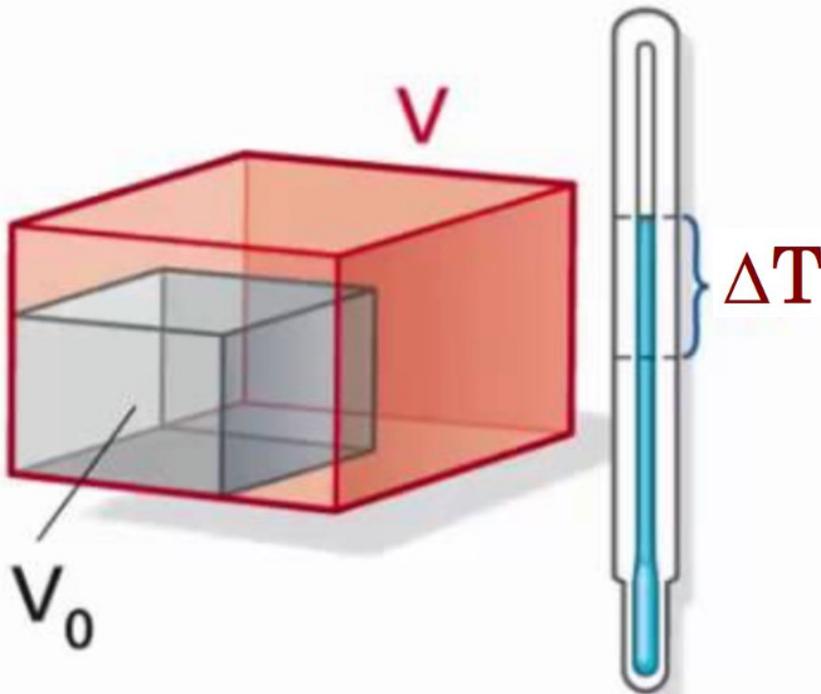


Dilatazione Termica di Volume

Abbiamo anche visto che il **volume** V_0 di un materiale o una sostanza (**solida o liquida**) sottoposti ad una **variazione di temperatura** ΔT subisce una **variazione** ΔV :

$$\Delta V = \beta V_0 \Delta T \rightarrow V = V_0(1 + \beta \Delta T)$$

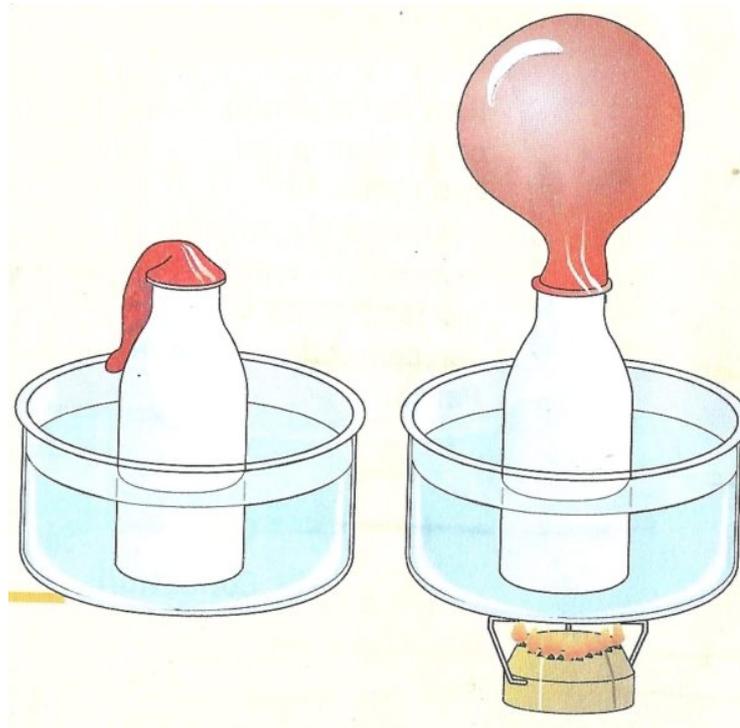
dove V_0 è il volume iniziale dell'oggetto considerato e β è il **coefficiente di dilatazione cubica** o di volume.



Materiale	β ($^{\circ}\text{C}^{-1}$)
Acqua	0.21×10^{-3}
Etanolo	1.1×10^{-3}
Etere etilico	0.16×10^{-3}
Benzolo	1.21×10^{-3}
Petrolio	0.9×10^{-3}
Glicerolo	0.5×10^{-3}
Argento	19×10^{-6}
Mercurio	0.18×10^{-3}

Leggi dei Gas

L'equazione che descrive la **dilatazione termica di volume** non è molto utile per descrivere l'espansione dei gas, sia perchè essa è valida solo quando $\Delta V \ll V$, mentre nei gas ΔV è spesso molto grande, sia perchè essa ha senso per un gas soltanto se quest'ultimo è a pressione costante. In generale però **la pressione P di un gas varia fortemente con il volume V , e il volume dipende strettamente dalla temperatura T** , quindi per i gas è più utile ricavare una equazione che metta in relazione tra loro pressione, volume e temperatura (oltre alla massa del gas). Tale equazione prenderà il nome di **equazione di stato dei gas**, dove per *stato* si intende una particolare configurazione **macroscopica** del sistema considerato, di solito definita da una determinata terna di valori delle variabili **P , V e T** (che per questo vengono anche dette **variabili di stato**).

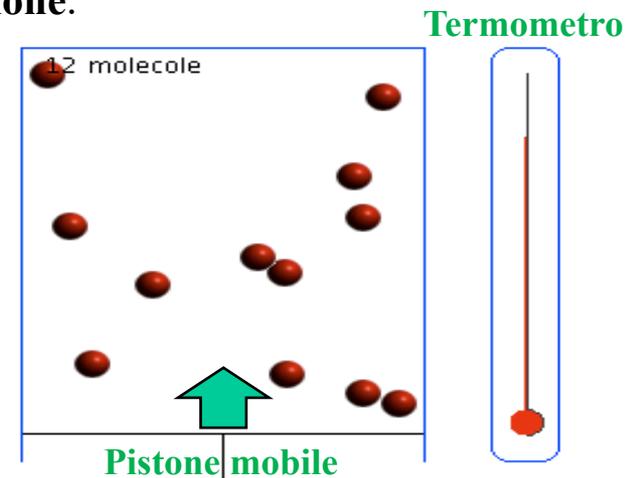


Leggi dei Gas

L'equazione che descrive la **dilatazione termica di volume** non è molto utile per descrivere l'espansione dei gas, sia perchè essa è valida solo quando $\Delta V \ll V$, mentre nei gas ΔV è spesso molto grande, sia perchè essa ha senso per un gas soltanto se quest'ultimo è a pressione costante. In generale però **la pressione P di un gas varia fortemente con il volume V, e il volume dipende strettamente dalla temperatura T**, quindi per i gas è più utile ricavare una equazione che metta in relazione tra loro pressione, volume e temperatura (oltre alla massa del gas). Tale equazione prenderà il nome di **equazione di stato dei gas**, dove per *stato* si intende una particolare configurazione **macroscopica** del sistema considerato, di solito definita da una determinata terna di valori delle variabili **P, V e T** (che per questo vengono anche dette **variabili di stato**).

Per ricavare l'equazione di stato dovremo fare alcune **assunzioni e approssimazioni**: la prima prevede che gli stati del sistema che prenderemo in considerazione dovranno essere “**stati di equilibrio**”, cioè stati in cui si assume che le variabili che descrivono il sistema (volume, pressione e temperatura) siano le stesse in tutto il sistema e non varino nel tempo; la seconda prevede che i gas considerati siano **(1) non troppo densi** (cioè con pressioni non molto alte, dell'ordine di un'atmosfera circa) e che **(2) non siano vicini al punto di liquefazione**.

Un gas che rispetta queste prescrizioni può essere immaginato come **(3) un insieme di particelle che non interagiscono l'una con l'altra** e viene chiamato gas ideale o **gas perfetto**. Si tratta chiaramente di una approssimazione, che però in molti casi è abbastanza accurata e affidabile anche per i gas reali. 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**.



La Legge di Boyle

Prima di arrivare alla legge generale dei gas perfetti vediamo, in ordine cronologico, tre leggi che ne costituiscono dei casi particolari. La prima è la cosiddetta **Legge di Boyle**, ricavata sperimentalmente nel XVII secolo dal fisico irlandese Robert Boyle, che lega **pressione** e **volume** di un gas perfetto a **temperatura costante**. Il suo enunciato completo è:

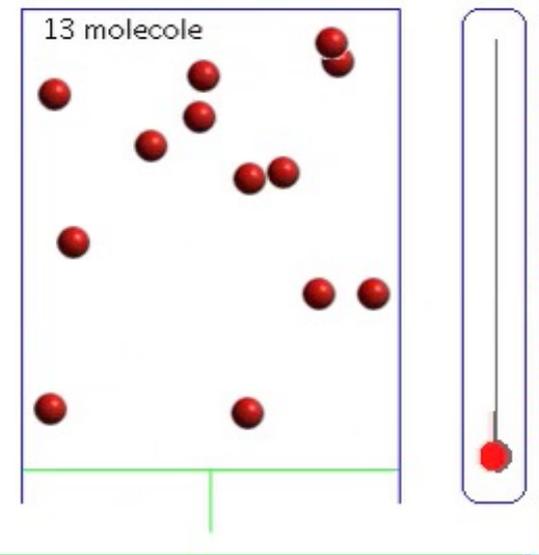
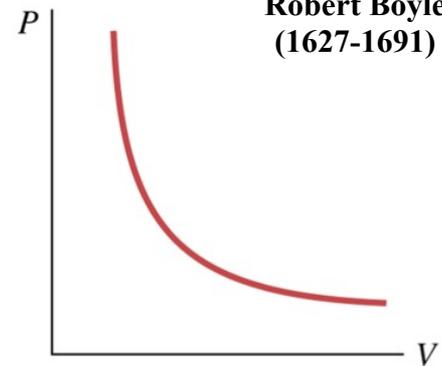


Robert Boyle
(1627-1691)

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

$$V \propto \frac{1}{P} \quad [T \text{ costante }]$$

La legge di Boyle può anche essere scritta come **$PV=\text{costante}$** , che mette in evidenza come, se T resta costante, P e V devono variare in modo che il loro prodotto resti costante; ma può anche essere invertita e scritta come $P \propto 1/V$, che in un grafico $P=f(V)$, dove si riporta la pressione P in funzione del volume V , rappresenta un **ramo di iperbole equilatera**: dal grafico si vede chiaramente che, a T costante, quando il volume aumenta la pressione diminuisce e quando il volume diminuisce la pressione aumenta. Questo è comprensibile considerando che **la pressione P sulle pareti del recipiente deriva dagli urti microscopici delle molecole del gas in agitazione termica (legata alla temperatura)** e costrette a muoversi dentro uno spazio di volume variabile a causa del pistone mobile.



La Legge di Charles

Circa un secolo dopo la scoperta di Boyle, lo scienziato francese **Jacques Charles** (il primo a far volare, nel 1783, un pallone aerostatico all'idrogeno) trovò una relazione quantitativa per un gas perfetto che lega il **volume** alla **temperatura**, a patto che la **pressione** sia **costante** e non troppo alta (per evitare la liquefazione del gas). La **Legge di Charles** dice che:



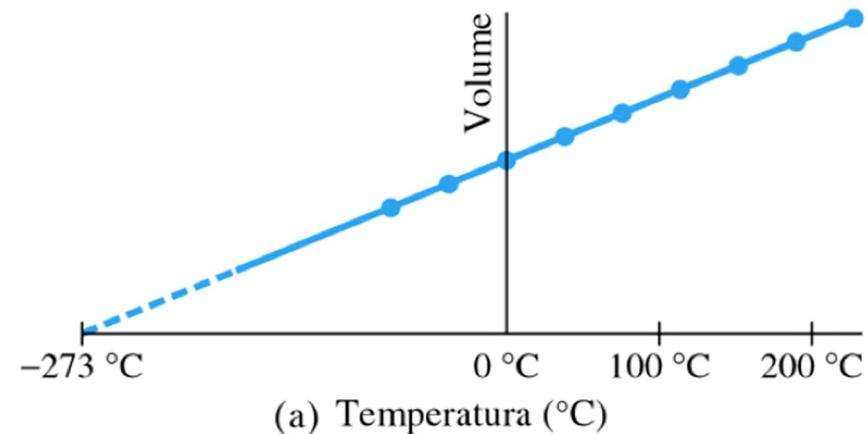
Jacques Charles
(1746-1823)

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

$$V \propto T \quad [P \text{ costante }]$$

**Legge di dilatazione
termica per i gas a
pressione costante**

Graficando il volume V di un gas in funzione della temperatura T , cioè $V = f(T)$, si trova infatti una **linea retta** che è valida fino a temperature non inferiori a quella di liquefazione, ma che può essere estrapolata a **bassissime temperature** fino a toccare l'asse delle ascisse, cosa che sembra accadere alla **temperatura limite di circa -273°C** : a questa temperatura il gas dovrebbe in teoria avere **volume nullo**, quindi non potrebbe essere ulteriormente raffreddato (altrimenti il suo volume dovrebbe diventare negativo!)

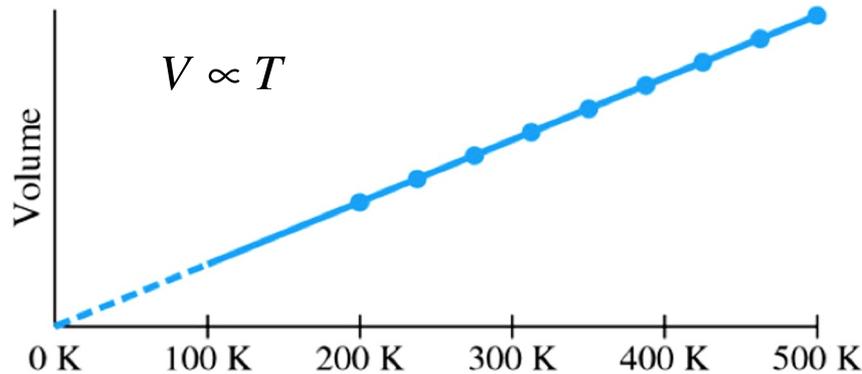


La Temperatura Assoluta e la Scala Kelvin

Moltissimi altri esperimenti, anche recenti, hanno confermato che in effetti *sembra proprio impossibile scendere al di sotto della temperatura limite di, esattamente, $-273.15\text{ }^{\circ}\text{C}$* : si è dunque utilizzata questa temperatura per definire una nuova scala, detta **scala assoluta** o **scala Kelvin**, che è poi quella comunemente usata in ambito scientifico. Gli intervalli della scala Kelvin (cioè i “**gradi Kelvin**”, indicati nel SI con la lettera K) sono i medesimi di quella Celsius, ma **lo zero Kelvin (0 K) è posto uguale a -273.15°C** (valore che, per questo, è detto appunto “**zero assoluto**”): nella scala Kelvin $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ (punto di congelamento dell’acqua) corrispondono quindi a 273.15 K, mentre $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ (punto di ebollizione dell’acqua) corrispondono a 373.15 K.

In generale dunque:

$$T(\text{K}) = T(^{\circ}\text{C}) + 273.15$$



Facendo riferimento alla temperatura assoluta, la proporzionalità diretta tra il volume e la temperatura (a pressione costante) descritta dalla **legge di Charles** può essere rappresentata da una retta che passa per l’origine, cioè $V = 0$ a $T = 0\text{ K}$.

Un modo ulteriore per convincersi che lo **zero assoluto** della scala Kelvin è una temperatura limite al di sotto della quale non si può scendere (e che in realtà non si può nemmeno raggiungere) è quello di pensare che **a tale temperatura cesserebbe del tutto l’agitazione termica** delle molecole della sostanza considerata, le quali, letteralmente, **si fermerebbero**: e a questo punto *non sarebbe certo possibile “fermarle” ulteriormente!*

La Legge di Gay-Lussac

Una terza legge valida per i gas perfetti (e in buona approssimazione anche per quelli reali) è, infine, la **Legge di Gay-Lussac**, che esprime la relazione tra pressione e temperatura a volume costante, cioè

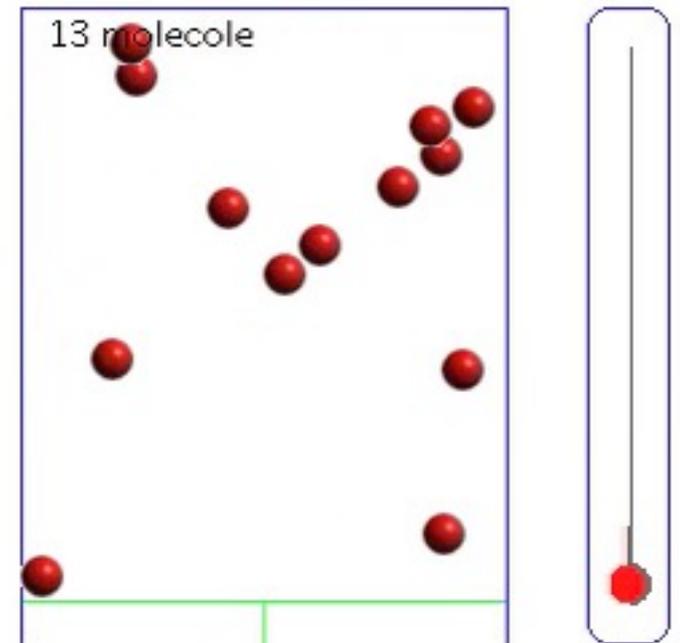
La pressione P di un gas è direttamente proporzionale alla temperatura assoluta T quando il volume V è mantenuto costante:

$$P \propto T \quad [V \text{ costante }]$$



Joseph Gay-Lussac
(1778-1850)

Un esempio comune della legge di Gay-Lussac è quello della **bomboletta spray** che, buttata nel fuoco, esplose per l'aumento di pressione al proprio interno dovuta all'aumento di temperatura. Anche in questo caso, l'effetto osservato è facilmente comprensibile in termini del **comportamento microscopico** delle molecole del gas che, all'aumentare della temperatura, si muovono a velocità maggiore e dunque urtano con più forza contro le pareti del contenitore facendo aumentare la pressione.



La Legge di Gay-Lussac

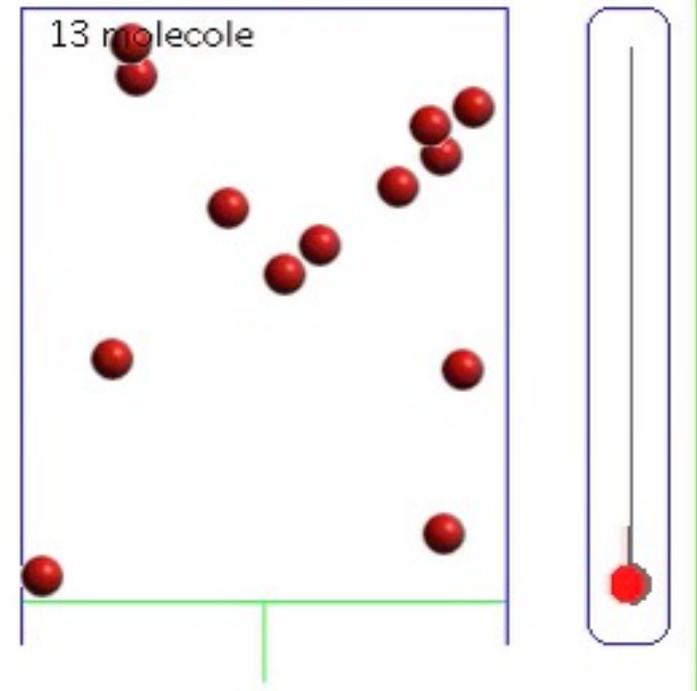
Una terza legge valida per i gas perfetti (e in buona approssimazione anche per quelli reali) è, infine, la **Legge di Gay-Lussac**, che esprime la relazione tra pressione e temperatura a volume costante, cioè

La pressione P di un gas è direttamente proporzionale alla temperatura assoluta T quando il volume V è mantenuto costante:

$$P \propto T \quad [V \text{ costante }]$$



Joseph Gay-Lussac
(1778-1850)



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 uguaglianza. Dal punto di vista sperimentale, questa costante risulta essere **unica** per tutti i gas se invece della massa *m* si usa il cosiddetto “*numero di moli*” del gas, indicato con la lettera *n*. 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, *una 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 (H₂) ha massa pari a 2.0 g perchè la massa molecolare dell'idrogeno gassoso è di 2.0 u (in quanto ogni molecola di H₂ 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** in un dato campione di sostanza pura è uguale alla massa in grammi divisa per la sua massa molecolare, espressa in grammi su mole:

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

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:

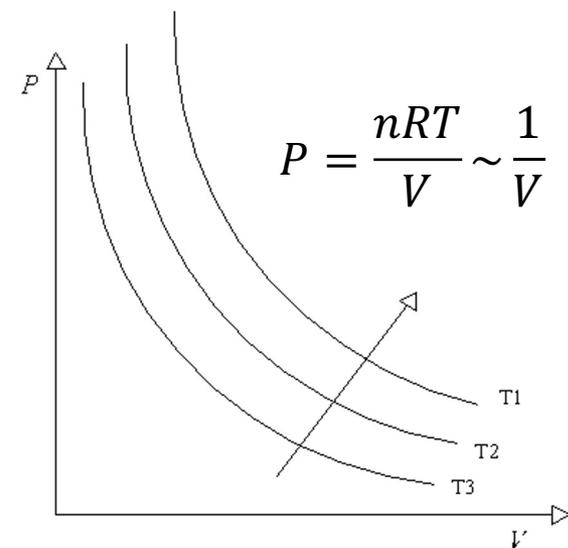
$$PV = nRT$$

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 ideali 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:

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

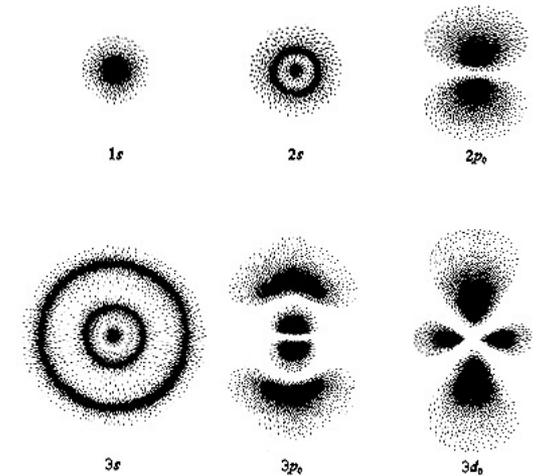


Ludwig Boltzmann
(1844-1906)

Esempio 1

Per mezzo del numero di Avogadro è facile **determinare la massa di un atomo di idrogeno**. Basta infatti considerare che tale massa è uguale alla massa di una mole divisa per il numero di atomi in una mole, cioè N_A . Sapendo che una mole di idrogeno (di massa atomica 1.008 u) ha una massa di $1.008 \cdot 10^{-3} \text{kg}$, avremo quindi che la massa di un atomo di idrogeno è pari a:

$$m = \frac{1.008 \cdot 10^{-3} \text{kg}}{6.02 \cdot 10^{23}} = 1.67 \cdot 10^{-27} \text{kg}$$

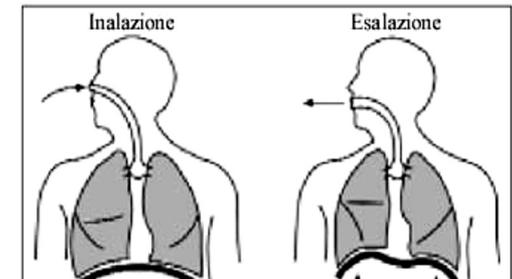


Esempio 2

E' possibile stimare **quante molecole inaliamo in un respiro**? Sì: se consideriamo infatti che con un respiro inspiriamo circa 1 litro (1 L) d'aria, basta determinare quale frazione di una mole è contenuta in un litro (avendo già visto che una mole ha un volume di 22.4 L) e poi moltiplicare per N_A . Dunque, in condizioni STP, avremo:

$$\frac{1L}{22.4L/mol} = 0.045mol \rightarrow$$

$$\rightarrow (0.045mol)(6.02 \cdot 10^{23} \text{ molecole/mol}) \approx 3 \cdot 10^{22} \text{ molecole}$$



Teoria Cinetica dei Gas

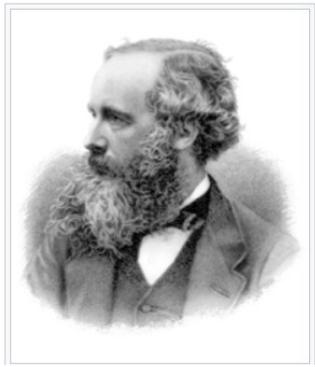
La “teoria cinetica” di Maxwell, a partire da alcune *ipotesi semplificative* sul comportamento dei gas, riesce a ricavare una **relazione della massima importanza che lega l’energia cinetica media delle molecole (microscopiche) di un gas alla sua temperatura assoluta (macroscopica)**:

Equazione dei due mondi

$$\bar{E}_c = \frac{3}{2}kT$$

dove $\bar{E}_c = \frac{1}{2}m\bar{v}^2$ è appunto l’energia cinetica media

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

